



Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1962.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,

ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Paris. — Quai des Grands-Augustins 55.

162020-62

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTE-CINQUIÈME.

DEUXIÈME PARTIE : SEPTEMBRE-OCTOBRE 1962.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1962

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 SEPTEMBRE 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Japanese Journal of Applied Physics. Vol. I, n° 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la permanence spectrale.*
Note de M. **Gregers Krabbe**, transmise par M. Louis Antoine.

La propriété de permanence spectrale reste en vigueur quand on remplace les espaces de Lebesgue (*cf.* th. 1 ci-après) par des espaces d'interpolation (*cf.* th. 2).

1. Soit μ une mesure, et notons $L(p)$ l'espace $L^p(\mu)$ de fonctions complexes. Soient p_0, p_1, p_t trois points de l'intervalle fermé $[1, \infty]$ tels que p_t soit situé entre p_0 et p_1; posons $k = 0, 1, t$ et $B_k = L(p_k)$. Supposons [1] pour l'instant $p_0 = 2$ et soit $T \in \mathcal{L}(B_0, B_0)$ un opérateur symétrique; sa résolution spectrale E^T est donc une fonction (sur $\mathbf{R}$) à valeurs dans $\mathcal{L}(B_0, B_0)$.

Proposition. — *Si* E^T *est une fonction bornée à valeurs dans* $\mathcal{L}(B_1, B_1)$, *alors* $T \in \mathcal{L}(B_t, B_t)$ *et* $\sigma(T, B_0) = \sigma(T, B_t)$, *où* $\sigma(T, B_k)$ *dénote le spectre de* T *en tant que membre de l'algèbre* $\mathcal{L}(B_k, B_k)$, $k = 0, t$.

Dans le cas particulier où $L(p)$ est l'espace l^p de suites complexes, signalons que Halberg [2] a obtenu l'inclusion $\sigma(T, B_0) \subset \sigma(T, B_t)$. D'une façon plus générale, les résultats suivants se rattachent aux problèmes posés dans [3].

Théorème 1. — *Soit* f *une fonction complexe à variation bornée sur un intervalle contenant* $\sigma(T, B_0)$. *Si* E^T *est une fonction bornée à valeurs dans* $\mathcal{L}(B_1, B_1)$, *alors* $f(T) \in \mathcal{L}(B_t, B_t)$ *et*

$$\sigma(f(T), B_0) = \sigma(f(T), B_t) = \operatorname{adh} f(\sigma(T, B_0)).$$

De tels opérateurs se rencontrent souvent [*cf.* [4] et [5]]; par exemple, T pourrait être la transformation de Hilbert dans l^p. Expliquons quelques-uns des symboles employés ci-dessus : $f(T)$ est un membre de $\mathcal{L}(B_0, B_0)$ défini comme il est de coutume en analyse spectrale, et $\operatorname{adh} f(\sigma(T, B_0))$ dénote l'adhérence de l'image par f de $\sigma(T, B_0)$.

Le but de cette Note est d'annoncer que le théorème 1 reste en vigueur quand on remplace B_0, B_1, B_t, par des espaces de Banach tels que $B_0 \cap B_1 \subset B_t$ et $B_0 < B_t < B_1$ (cette dernière relation sera définie plus loin); en outre, on supposera seulement que T est un membre *scalaire* [6] de $\mathcal{L}(B_0, B_0)$. L'article [7] de A. E. Taylor-Halberg n'envisage que deux espaces B_0, B_t pour établir des relations entre les spectres $\sigma(T, B_0)$, $\sigma(T, B_1)$

— sans obtenir l'égalité $\sigma(T, B_0) = \sigma(T, B_t)$ qui découle immédiatement du théorème 1.

2. Notons $V(X)$ l'espace des fonctions complexes à variation bornée sur un intervalle réel fini X. L'opérateur scalaire T est associé à un calcul fonctionnel qui induit une représentation continue d'un $V(X)$ dans $\mathcal{L}(B_t, B_t)$: de telles représentations ont des propriétés qui vont maintenant être indiquées; celles-ci sont utilisables afin de démontrer le théorème 1.

Soit $h \to \vec{\mathbf{m}} h$ une représentation continue de $V(X)$ dans une algèbre $\mathcal{E}$ de Banach; on peut établir l'existence d'un ouvert G_m de $\mathbf{R}$ tel que $\vec{\mathbf{m}}[a, b[= 0$ chaque fois que $[a, b] \subset G_m$. Si $h \in V(X)$, alors $\vec{\mathbf{m}} h \in \mathcal{E}$ et le spectre $\sigma(\vec{\mathbf{m}} h)$ est l'adhérence adh $h(G_m)$ de l'image $h(G_m)$. On peut en dire plus. Soit g une fonction complexe sur $h(G_m)$; puisque $h \to \vec{\mathbf{m}} h$ est un calcul fonctionnel, il est naturel d'écrire $g(\vec{\mathbf{m}} h)$ au lieu de $\vec{\mathbf{m}}(g \circ h)$. On démontre que les égalités

$$\sigma(g(\vec{\mathbf{m}} h)) = \operatorname{adh} g(\sigma(\vec{\mathbf{m}} h)) = \operatorname{adh} g(h(G_m))$$

ont lieu quand les fonctions h et $g \circ h$ sont à variation bornée sur X. La première égalité correspond au « spectral mapping theorem » de Dunford; Foias [8] a obtenu une relation moins précise se rapportant aux représentations continues de l'algèbre $C^\infty(\mathbf{R}^2)$.

3. Soit $\mathcal{B} = \{B_k : k \in I\}$ une famille d'espaces normés : par définition, on dira que la famille $\mathcal{B}$ est « *interpolable* » s'il existe un espace linéaire D et un espace linéaire topologique $\mathfrak{T}$ tels que les deux conditions suivantes sont remplies pour tout $k \in I$:

1° l'espace linéaire D est une partie de B_k qui est partout dense dans B_k;

2° on a $B_k \subset \mathfrak{T}$ et l'injection canonique de B_k dans $\mathfrak{T}$ est continue.

Notons $\mathcal{E}_k$ l'espace des applications linéaires $\tilde{\pi}$ de D dans B_k telles que

$$\infty \neq \| \tilde{\pi} \|_k = \sup \{ \| \tilde{\pi} x \|_k : x \in D \quad \text{et} \quad \| x \|_k \leq 1 \},$$

où $x \to \| x \|_k$ est une norme de B_k. On remarque que $\mathcal{E}_k$ est identifiable avec $\mathcal{L}(B_k, B_k)$.

THÉORÈME 2. — *Soit* $\{B_k : k = 0, 1, t\}$ *une famille interpolable d'espaces de Banach tels que* $B_0 \cap B_1 \subset B_t$. *Soit* E^T *la résolution spectrale associée à un membre scalaire* T *de* $\mathcal{L}(B_0, B_0)$; *le théorème* 1 *a lieu quand* $B_0 < B_t < B_1$.

Grosso modo, $B_0 < B_t < B_1$ signifie que B_t est un espace d'interpolation [au sens de J.-L. Lions [9]] intermédiaire entre B_0 et un Banach A tel que A est un espace d'interpolation proprement intermédiaire entre B_0 et B_1. Pour préciser, voici la

DÉFINITION [10]. — La relation $B_0 < B_t < B_1$ veut dire qu'il existe une semi-norme q sur $\mathcal{E}_0 \cap \mathcal{E}_1$ et un point $(r, s) \in]0, 1[\times]0, 1[$ tels que

$$q(\tilde{\pi}) \leq \| \tilde{\pi} \|_0^{1-s} \| \tilde{\pi} \|_1^s \qquad \text{et} \qquad \| \tilde{\pi} \|_t \leq \| \tilde{\pi} \|_0^{1-r} q(\tilde{\pi})^r, \qquad \text{pour} \quad \forall \tilde{\pi} \in \mathcal{E}_0 \cap \mathcal{E}_1.$$

(1) Comme d'habitude, $\mathcal{L}(B_k, B_k)$ est l'algèbre des endomorphismes continus du Banach B_k.

(2) *Proc. Amer. Math. Soc.*, 8, 1957, p. 728-732.

(3) G. L. Krabbe, *Studia Mathematica*, 20, 1961, p. 347-357.

(4) *Cf.* (3).

(5) G. L. Krabbe, *Math. Z.*, 70, 1959, p. 446-462.

(6) C'est-à-dire, T est un « scalar operator » au sens de Dunford, cf. *Pacific J. Math.*, 4, 1954, p. 321-354.

(7) C. J. A. Halberg, Jr. et A. E. Taylor, *Pacific J. Math.*, 6, 1956, p. 283-290.

(8) C. Foias, *Bull. Sc. math.*, 2e série, 84, 1960, p. 147-158.

(9) J.-L. Lions, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1853-1855.

(10) *Note ajoutée à la correction des épreuves.* — La démonstration du théorème 2 se trouve dans un article rédigé durant le séjour de l'auteur, boursier OTAN, à l'Université de Rennes.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Couplage aérodynamique des vibrations des aubes de compresseurs.* Note de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

Le potentiel de la vitesse s'exprime à l'aide d'intégrales abéliennes, fonctions d'une variable kleinéenne.

1. L'ailetage du compresseur est schématisé par une grille d'aubes cylindriques assimilées à des plans parallèles. La viscosité est négligée et l'écoulement est supposé irrotationnel. L'amplitude des vibrations est assez petite pour que l'effet de vibrations de toutes les aubes soit obtenu par superposition des effets des vibrations de chacune. Si $p + 1$ est le nombre des aubes de la roue ou du redresseur étudié, les aubes mobiles en synchronisme de la grille schématique, correspondant à une même aube de la machine, sont séparées par p aubes fixes.

2. Les centres de $p + 1$ cercles égaux non sécants $\mathcal{C}_i$ sont régulièrement espacés sur un grand cercle $\mathcal{C}$, dont le centre est l'origine du plan de la variable z, et sont considérés comme des obstacles dans l'écoulement de potentiel $\zeta(z)$ établi par une source-tourbillon à l'origine, débitant dans un puits-tourbillon à l'infini. La transformation $\zeta(z)$ fait correspondre à tout écoulement respectant les obstacles $\mathcal{C}_i$ un écoulement respectant les aubes de la grille schématique dans le plan ζ. La fonction $\zeta(z)$ est une intégrale abélienne de troisième espèce de genre p dans le plan de la variable kléinéenne z. Elle est aisément calculable par sommation de ses singularités dans tout le plan z après prolongement analytique par symétries autour des $\mathcal{C}_i$ et de leurs images successives.

3. La variable ζ n'est pas commode pour repérer un point d'une aube qui n'est pas caractérisée par une valeur constante de la partie imaginaire de ζ car cette propriété appartient aussi à toute la droite portant l'aube. Le repère choisi est le potentiel $w(z)$ du champ des girations autour des $\mathcal{C}$ établi par un tourbillon à l'origine du plan z et un tourbillon de même intensité mais de sens inverse à l'infini. L'écoulement respecte les $\mathcal{C}_i$ et $w(z)$ est encore une intégrale abélienne de troisième espèce calculable comme $\zeta(z)$.

4. Les équations du problème sont linéarisées par les hypothèses du paragraphe 1 et le potentiel $F(\zeta)$ de l'écoulement perturbé par les vibrations des aubes est obtenu par

$$F(\zeta) = \int_{\mathcal{C}_i} v_n(x_0, t) f(z, z_0) \, dx_0,$$

où v_n est la vitesse de déplacement au temps t du point d'abscisse x_0, partie réelle de ζ_0. Elle est calculable à partir de l'ordonnée $y(x_0, t)$:

$$v_n = V_\infty y_{x_0} + y_t,$$

où V_∞ est l'intensité de la vitesse à l'infini de l'écoulement traversant la grille.

La fonction $f(z, z_0)$ est le même potentiel pour un déplacement réduit à une fonction de Dirac ou z_0.

L'intégration est plus facile si x_0 et z_0 sont exprimés en fonction de w_0 dont la partie imaginaire est constante sur $\mathcal{C}_i$.

5. Dans le plan z, la fonction $f(z, z_0)$ est le potentiel d'un écoulement respectant les $\mathcal{C}_i$ sauf en z_0 où existe une source débitant à l'infini. Elle est encore une intégrale abélienne de troisième espèce calculable comme $\zeta(z)$ et $w(z)$. Les perturbations provoquées par les vibrations des aubes peuvent donc être déterminées. La pression sur les aubes, caractérisant le couplage aérodynamique, en est déduite.

6. L'exposé ci-dessus est développé dans une publication de l'O.N.E.R.A. qui est en cours d'impression.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Contribution à l'étude du comportement des bulles dans un liquide.* Note (*) de MM. **Marcel Behar** et **Roger Semeria**, transmise par M. Louis Néel.

En améliorant convenablement un système stroboscopique, on peut disposer d'un moyen d'observation et de mesure permettant l'étude, soit de la dynamique des bulles individuelles, soit de leurs coalescences.

La rapidité de formation et de mouvement des bulles de gaz dans un liquide, ou de vapeur au cours de l'ébullition, exige l'utilisation de l'ultra-ralenti cinématographique. Les servitudes de la prise de vue sur film nous ont amenés à l'adaptation et à l'utilisation d'un appareillage permettant une étude plus rapide et moins onéreuse. Les phénomènes étudiés étant suffisamment reproductibles, on a appliqué la méthode stroboscopique, le stroboscope est commandé par le phénomène lui-même, mais l'éclair peut être déclenché avec un certain retard par rapport à celui-ci. En réglant le retard on peut suivre l'évolution du phénomène, ou même s'arrêter sur une phase particulière, ce qui permet de faire des mesures aussi aisément que sur une image de film. Cette méthode se prête bien à l'étude de la formation de bulles de gaz dans un liquide et à celle plus complexe de la coalescence entre colonnes de bulles.

Description du montage (*fig.* 1). — Deux tubes capillaires mobiles A et B servent à injecter des bulles d'air dans le liquide à étudier. L'injection d'air, préalablement stabilisée, donne, pour des pressions convenables, des émissions de bulles à fréquence très régulière. Un système optique permet de focaliser un faisceau lumineux à une certaine distance à la verticale des tubes A ou B, ce faisceau sera donc périodiquement perturbé par le passage des bulles. Une cellule photoélectrique disposée sur le trajet du faisceau et au-delà de l'injecteur, captera ces perturbations de lumière qui commanderont à leur tour le déclenchement de l'éclair d'une lampe à décharge. A partir d'une fréquence de 10 bulles/s, la persistance des impressions rétiniennes permettra de voir les bulles issues de l'injecteur parfaitement immobilisées dans des formes et positions bien déterminées.

Une importante modification à cet appareillage, jusque-là classique, consiste à introduire un système à retard variable entre la cellule photoélectrique et la lampe à décharge. Ainsi la bulle n'est plus vue seulement dans la forme qu'elle a au moment où elle coupe le faisceau de commande, mais elle peut être observée dans toutes ses phases postérieures. On peut, par exemple, suivre l'évolution de la croissance d'une bulle, depuis sa naissance jusqu'à son départ de l'injecteur. D'autre part, le temps de retard étant connu par étalonnage, on peut tracer la courbe d'évolution d'un phénomène déterminé en fonction du temps. L'observation visuelle peut se faire à l'aide d'un viseur muni d'un micromètre.

RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES. — *a. Diamètre de départ des bulles.* — Le diamètre D d'une bulle, supposée sphérique, au moment où elle se détache de l'injecteur, est donné par la formule usuelle :

$$\frac{D}{d} = k\left[\frac{\sigma}{\rho_l g d^2}\right]^{0,25},$$

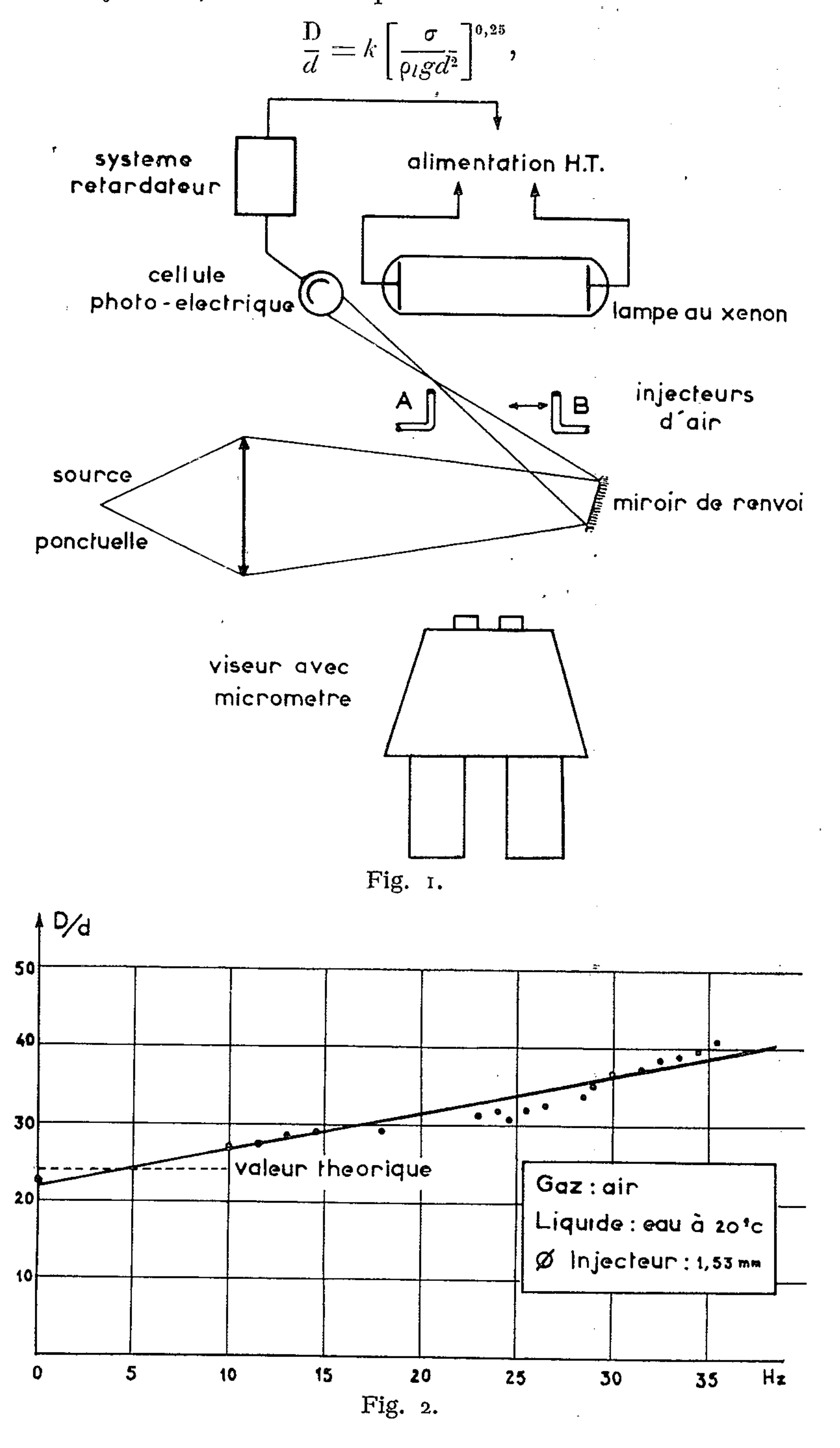


Fig. 1.

Fig. 2.

où d est le diamètre de l'injecteur, σ et ρ_l la tension superficielle et la densité du liquide [(1), (2)]. Cette relation est valable pour des fréquences inférieures à 100 bulles/mn. Au-delà de cette limite d'autres facteurs

entrent en jeu [(3), (4)] et D croît avec la fréquence. Les résultats expérimentaux sont reportés sur la figure 2.

b. Interactions entre bulles. — Si l'on rapproche l'un de l'autre deux injecteurs fonctionnant avec des fréquences identiques, chaque colonne de bulles induit sur l'autre une force ascensionnelle supplémentaire, ce qui a pour effet d'accroître la fréquence commune. On a tracé (*fig.* 3) l'évolution de la fréquence en fonction de la distance entre injecteurs. Si cette dernière continue à décroître, des coalescences commencent à se produire et l'émission des bulles perd son caractère régulier jusqu'au moment où les deux colonnes de bulles se fondent en une seule dont la fréquence redevient celle qu'avaient les injecteurs avant leur rapprochement.

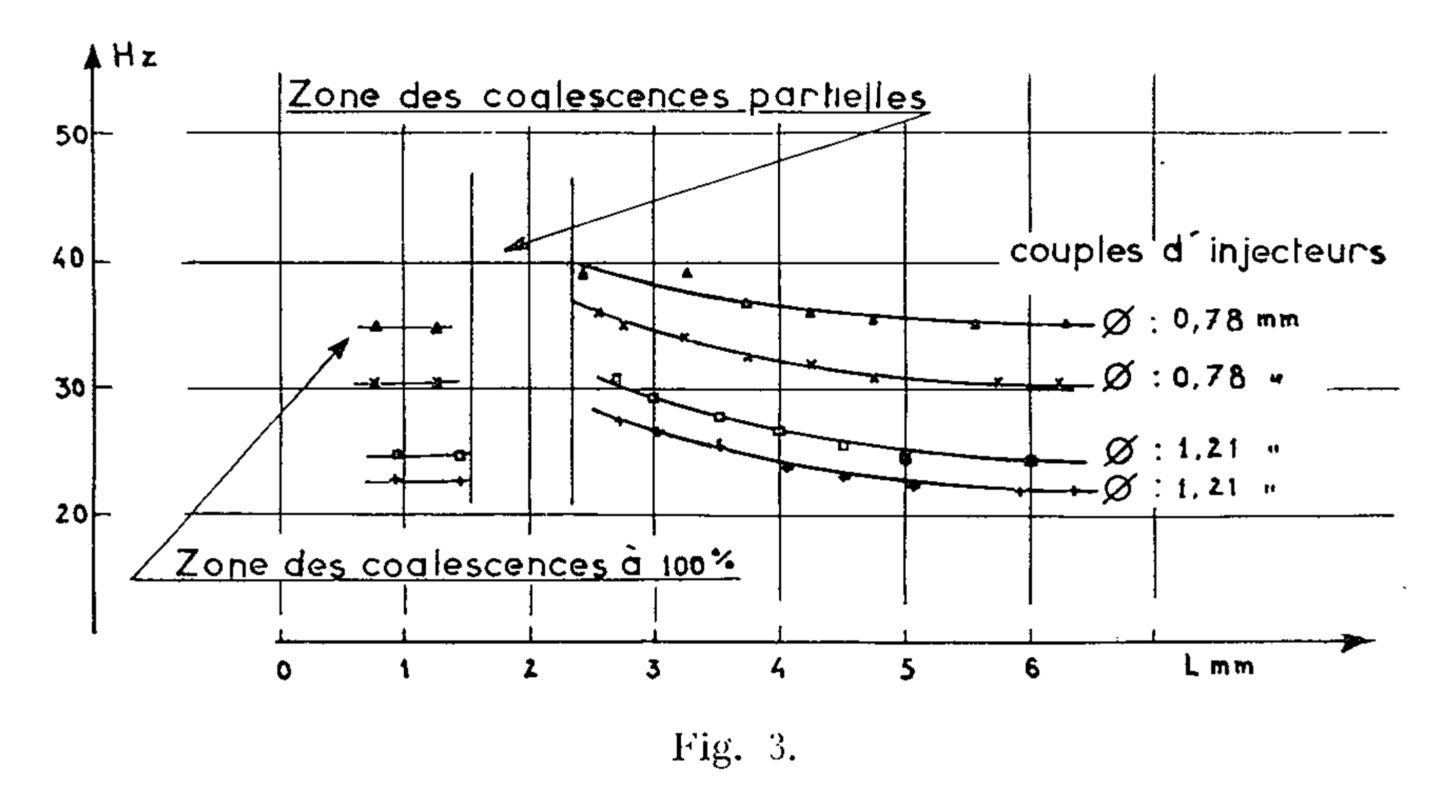


Fig. 3.

Conclusion. — Cette méthode d'observation et de mesure pourra sans doute rendre des services dans les études de dynamique des bulles de gaz et de vapeur (dégazage, électrolyse, ébullition) ainsi qu'au cours d'études demandant de longs essais, comme par exemple celles portant sur l'action des agents surfactifs. D'autre part, l'utilisation du retard variable peut servir dans l'étude des interactions entre bulles et des coalescences.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) R. J. Benzing et J. E. Myers, *Indust. Eng. Chem.*, 47, 1955, p. 2087-2090.

(2) W. R. Lane et H. L. Green, *Surveys in Mechanics*, Cambridge University, 1956, p. 199-202.

(3) D. Van Krevelen et P. J. Hoftijzer, *Chem. Eng. Prog.*, 46, 1950, p. 29-35.

(4) W. B. Hayes, B. W. Hardy et C. D. Holland, *A. I. Ch. E. J.*, 5, 1959, p. 319-324.

(*Section des Transferts thermiques du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Étude expérimentale de la mise en régime turbulent, dans un tube de section rectangulaire, d'un liquide électroconducteur en présence d'un champ magnétique.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse**, **René Causse** et **Yves Poirier**, transmise par M. Charles Camichel.

Étude expérimentale de la mise en régime turbulent d'un liquide électroconducteur dans un tube de section rectangulaire, en présence d'un champ magnétique uniforme et normal à l'écoulement. Courbes obtenues pour différentes valeurs de la pression motrice et du champ.

Une Note précédente [1] étudiait la mise en vitesse laminaire d'un liquide visqueux et électroconducteur dans un tube de section rectangulaire, en présence d'un champ magnétique uniforme et normal à l'écoulement.

Le présent travail envisage l'étude, avec le même dispositif expérimental et la même méthode de mesure, de l'action du champ magnétique sur la mise en régime turbulent d'un écoulement de mercure. On a ainsi été amené à enregistrer les courbes traduisant l'évolution en fonction du temps t de la vitesse moyenne V pour différentes pressions motrices ΔP et pour plusieurs valeurs du nombre de Hartmann $M = \mu . H a (\sigma/\eta)^{1/2}$. La gamme des pressions réalisées dans l'étude de l'écoulement laminaire ($\Delta P < 40$ mm Hg) a été étendue ici jusqu'à 260 mm Hg environ. Le nombre de Reynolds de régime permanent $2\, aV_M/\nu$ (défini en l'absence de champ magnétique) obtenu pour la pression la plus élevée est alors approximativement égal à 3 600. Cette valeur, bien qu'assez faible, correspond pourtant à des conditions telles qu'une influence du champ magnétique sur le phénomène étudié ne devient sensible que pour des valeurs élevées de ce dernier (de l'ordre de 9 000 Oe).

La figure 1 donne, à titre d'exemple, l'allure générale des familles de courbes $V(t)$ lorsque, ΔP étant maintenue constante (égale ici à 73,5 mm Hg), on donne au champ magnétique différentes valeurs, le paramètre M variant alors entre 0,71 et 6,33. On peut d'abord constater que la courbe qui correspond à $M = 0,71$ (champ magnétique faible) présente la forme habituelle publiée par M. Camichel et ses élèves et caractérisée notamment par la présence d'un maximum au moment de la transformation probable de l'écoulement laminaire en écoulement turbulent [2]. Lorsque le champ est appliqué, l'effet principal de ce dernier semble être d'abord une augmentation de la vitesse de régime permanent associée à une réduction de la vitesse maximale, celle-ci étant d'ailleurs atteinte après une durée d'autant plus longue que le champ est plus intense.

C'est ainsi que si l'on donne au champ une valeur convenable (correspondant ici à $M = 2,06$) la phase turbulente du régime transitoire étudié disparaît complètement, le maximum de la courbe $V(t)$ correspondant

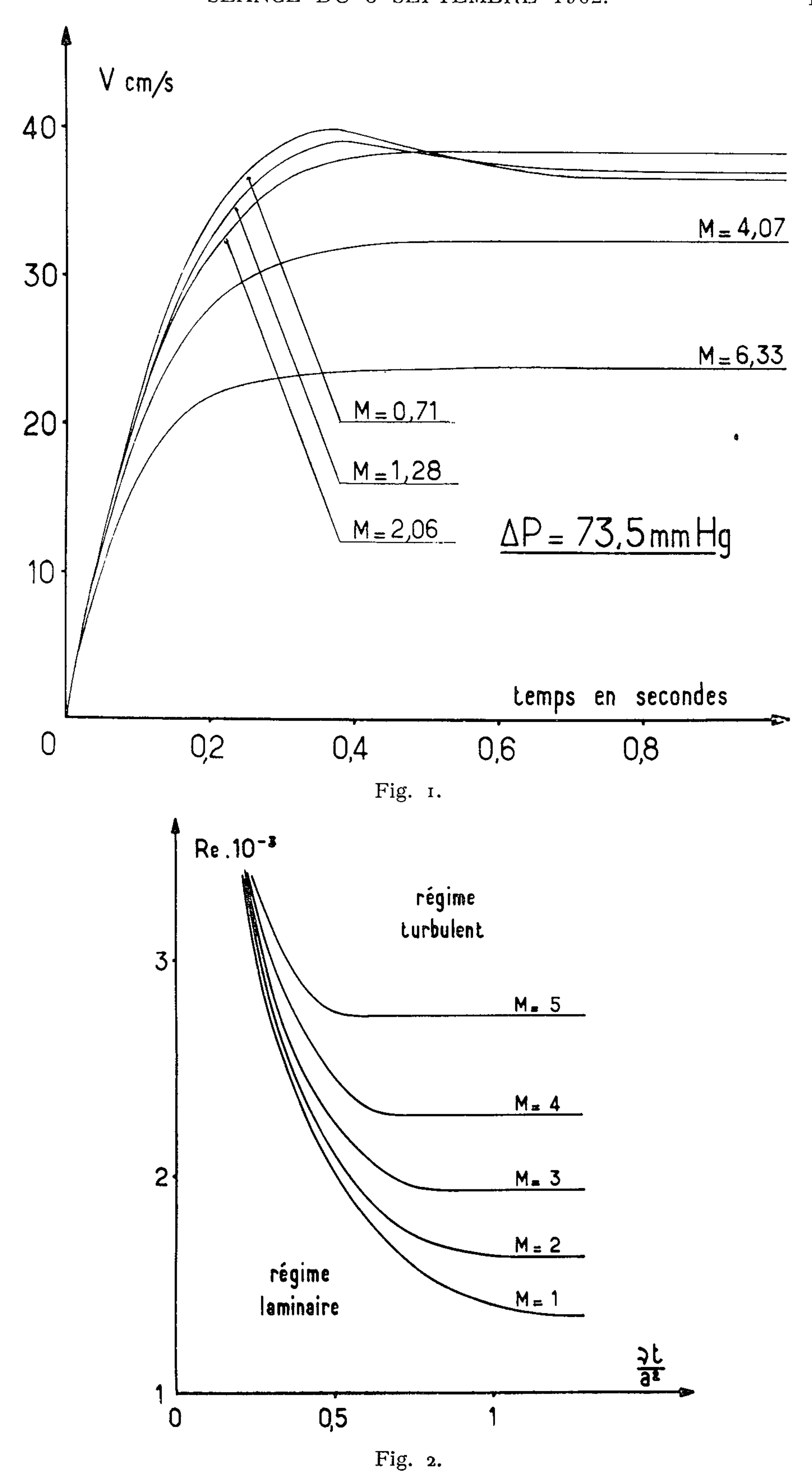

V cm/s
40
30
20
10
0
0,2
0,4
0,6
0,8
temps en secondes
M = 4,07
M = 6,33
M = 0,71
M = 1,28
M = 2,06
ΔP = 73,5 mm Hg

Fig. 1.

Re . 10⁻³
3
2
1
0
0,5
1
régime turbulent
régime laminaire
M = 5
M = 4
M = 3
M = 2
M = 1

Fig. 2.

alors à une valeur infinie du temps. Enfin, si le champ appliqué devient supérieur à la valeur précédente, on retrouve l'effet de freinage systématique, caractéristique de la mise en vitesse laminaire ([1]).

D'autre part, une représentation des variations du paramètre $R_c = 2a\,V/\nu$ en fonction de $\nu t/a^2$ pour plusieurs valeurs de la pression motrice, le champ magnétique conservant une intensité constante, montrerait que le passage par le maximum a lieu pour une valeur de $\nu t/a^2$ d'autant plus faible que la pression est plus élevée. Le lieu des sommets des différentes courbes ainsi obtenues partage alors le plan en deux régions : la première région caractéristique du régime laminaire existant toujours pendant les premiers instants du régime transitoire, la seconde réservée au régime turbulent. La figure 2 représente d'ailleurs plusieurs de ces courbes limites pour différents nombres de Hartmann. Cette figure met bien en évidence l'influence du champ magnétique dont l'effet consiste principalement à créer un retard à l'apparition de la turbulence.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

([1]) E. Crausse, R. Causse et Y. Poirier, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2463.

([2]) J. Baubiac, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 98, 1936.

(*Laboratoire de Physique industrielle, Faculté des Sciences, Alger.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur les fréquences de coupure d'un transistor.* Note (*) présentée par MM. **Étienne Cassignol** et **Odmar Geralde Almeida**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs définissent les fréquences de coupure d'un transistor pour les montages base commune et émetteur commun et montrent que ces fréquences dépendent du point de fonctionnement choisi.

Considérons le transistor intrinsèque de la figure 1. Il est régi par le système d'équations suivant :

$$(1) \qquad \begin{cases} i_e^* = y_{11}^* v_{eb'} + y_{12}^* v_{cb'}, \\ i_c^* = y_{21}^* v_{eb'} + y_{22}^* v_{cb'}, \end{cases}$$

Les paramètres admittance y_{ij} sont définis (¹) par

$$(2) \qquad \begin{Bmatrix} y_{11}^* = g_{11} + sC_{11} \\ y_{12}^* = -\mu\alpha_0 g_{11} \\ y_{21}^* = -\alpha_0 g_{11} \\ y_{22}^* = \mu y_{11}^* \end{Bmatrix}, \quad \text{avec} \quad \begin{cases} g_{11} = \dfrac{qI_e}{kT}; \\ \mu = \dfrac{kT}{q}\dfrac{1}{2W_0}\dfrac{\partial W}{\partial V_c}; \\ \omega_\alpha^* = \dfrac{g_{11}}{C_{11}} = \dfrac{2D_p}{(2W_0)^2}. \end{cases}$$

A partir des équations (1) et (2), il est possible de déduire pour le transistor les gains en courant α^* et β^* pour la sortie en court-circuit respectivement dans le cas des montages en base commune et émetteur commun. Il vient

$$(3) \qquad \begin{cases} \alpha^* = \dfrac{\alpha_0}{1 + \dfrac{s}{\omega_\alpha^*}}, \quad \text{avec} \quad \omega_\alpha^* = \dfrac{g_{11}}{C_{11}}; \\ \beta^* = \dfrac{\alpha^* - \mu}{(1+\mu) - \alpha^*(1+\mu)}. \end{cases}$$

Le facteur μ étant de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} (²), on a finalement

$$(4) \qquad \beta^* = \frac{\beta_0}{1 + \dfrac{s}{\omega_\beta}}, \quad \text{avec} \quad \beta_0 = \frac{\alpha_0}{1 - \alpha_0} \quad \text{et} \quad \omega_\beta^* = (1 - \alpha_0)\omega_\alpha^*.$$

Le transistor réel de la figure 2 est déduit du transistor intrinsèque de la figure 1 par adjonction des capacités C_e et C_c des zones de transition et de la résistance $r_{bb'}$. Son fonctionnement est régi par les équations

$$(5) \qquad \begin{cases} i_e = i_e^* + sC_e v_{eb'}; \\ i_c = i_c^* + sC_c v_{cb'}; \\ v_{b'b} = r_{bb'}(i_e + i_c) \end{cases}$$

qu'on peut écrire, en tenant compte de l'équation (1),

$$(6) \qquad \begin{cases} i_e = (y_{11}^* + sC_e) v_{eb} - (y_{11}^* + sC_e + y_{12}^*) v_{b'b} + y_{12}^* v_{cb}; \\ i_c = y_{21}^* v_{eb} - (y_{21}^* + y_{22}^* + sC_c) v_{b'b} + (y_{22}^* + sC_c) v_{cb}. \end{cases}$$

D'après les relations (2), on peut toujours supposer

$$|y_{12}^{*}| \ll |y_{11}^{*}| \quad \text{et} \quad |y_{22}^{*}| \ll |y_{21}^{*}|,$$

le gain en courant α en base commune pour la sortie en court-circuit s'écrit

(7) $$\alpha = \frac{s^2 + s\omega_\alpha + \alpha_0 \omega_\alpha \omega'}{(s+\omega')(s+\omega_\alpha)},$$

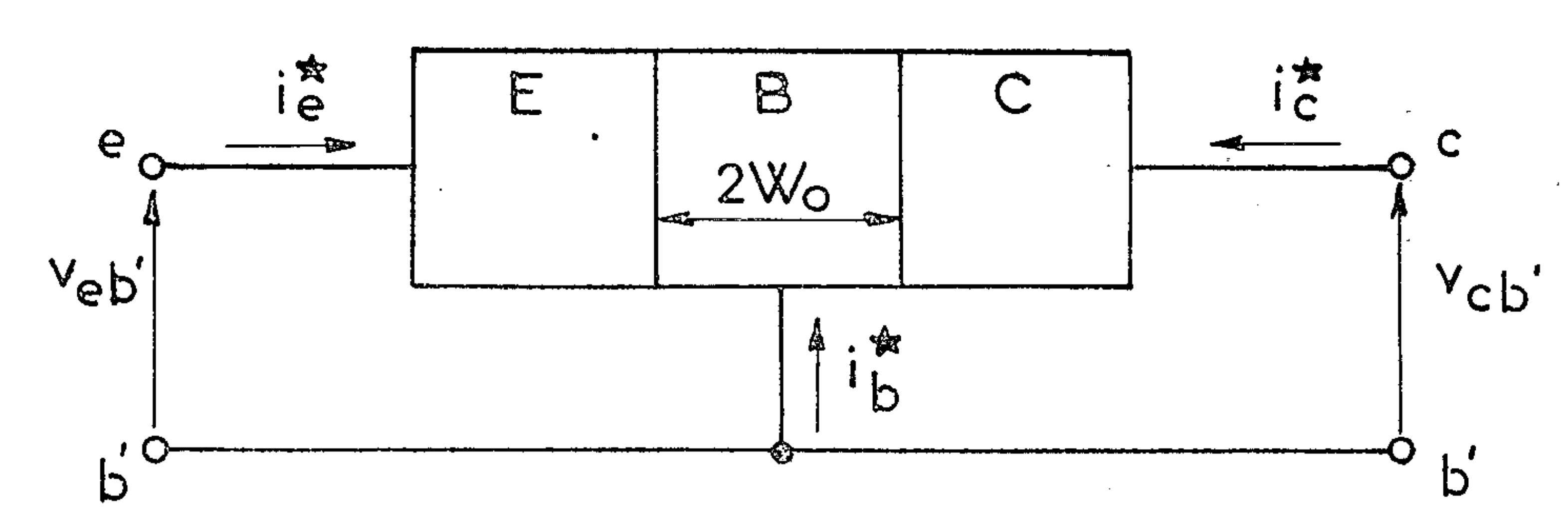


Fig. 1.

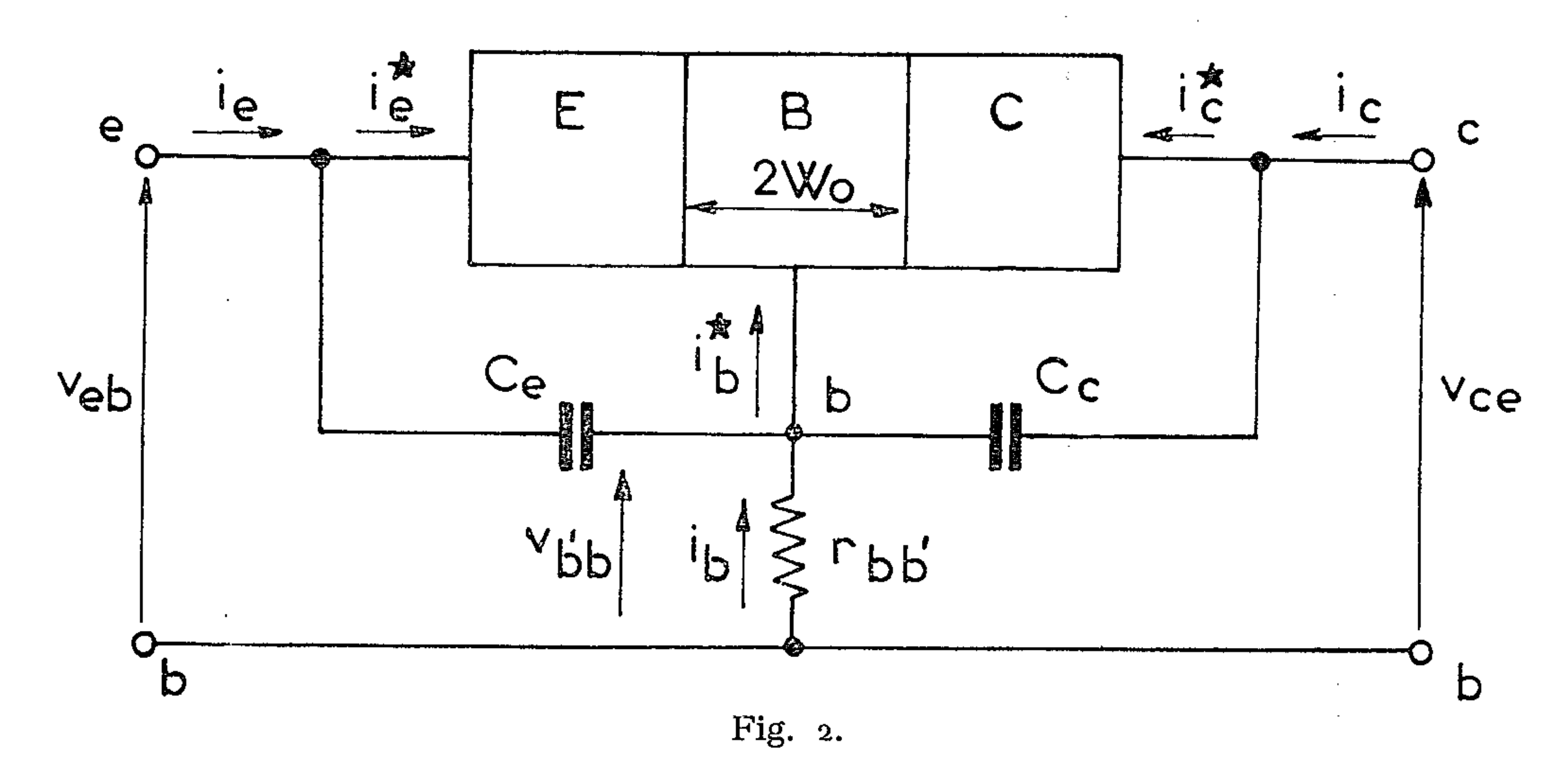


Fig. 2.

avec

$$\omega' = \frac{1}{r_{bb'} C_{b'c}} \quad \text{et} \quad \omega_\alpha = \frac{g_{11}}{(C_{11} + C_e)}.$$

Pour les transistors réels, on a toujours

$$\omega_\alpha \ll (\omega_\alpha \omega')^{\frac{1}{2}} \ll \omega'.$$

Il en résulte que

(8) $$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \dfrac{s}{\omega_\alpha}},$$

d'où la fréquence de coupure en base commune pour le transistor réel

(9) $$\omega_\alpha^{-1} = \omega_\alpha^{*-1} + \frac{q I_e}{kT} C_e.$$

De la même manière, on calculerait le gain en courant pour le montage émetteur commun; on obtient tous calculs faits

$$\beta = \frac{\beta_0}{1 + s(\beta_0 + 1)\left\{\omega_\alpha^{-1} + \frac{qI_e}{kT}(C_c + C_e)\right\}}. \tag{10}$$

Il s'ensuit que la fréquence de coupure ω_β en émetteur commun est donnée par la relation

$$\omega_\beta^{-1} = (\beta_0 + 1)\left\{\omega_\alpha^{-1} + \frac{qI_e}{kT}(C_c + C_e)\right\}. \tag{11}$$

Les équations (9) et (11) montrent que les fréquences de coupures dépendent du courant émetteur I_e, de la tension base-émetteur et de la tension collecteur-base. Des expériences sont en cours pour vérifier ces résultats théoriques.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) R. D. MIDDLEBROOK, *An introduction to junction transistor theory*, John Wiley and Sons, Inc. 1957.

(2) PRITCHARD, *Proc. Inst. Rad. Engrs.*, 49, nº 4, p. 729.

(*Institut Technique de l'Aéronautique de Sao José dos Campos, Sao-Paulo, Brésil.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Distributions angulaires des α de la réaction ^{11}B (p, α_0) de 140 à 550 keV (résultats expérimentaux).* Note (*) de M. **Henri Beaumevieille**, Mme **Nicole Longequeue** et M. **Jean-Pierre Longequeue**, transmise par M. Louis Néel.

1. Les progrès récents obtenus en spectrométrie α par l'utilisation de détecteurs à semi-conducteurs nous ont permis de reprendre (1) l'étude des réactions ^{11}B (p, α). Le pouvoir de résolution des détecteurs (2) varie de 1 à 2 % pour les α_0 de la réaction ^{11}B (p, α_0), suivant l'épaisseur de l'écran utilisé. Un tel pouvoir de résolution permet de séparer totalement la raie α_0 du spectre des α_1 et a rendu possible le tracé précis des courbes d'excitation et de distribution angulaire des réactions ^{11}B (p, α_0) et ^{11}B (p, α_1). Nous donnons ici les courbes de distribution angulaire des α_0 de 140 à 550 keV.

2. L'accélérateur utilisé est le 600 kV Félici. La précision de la mesure d'énergie par résonance magnétique est de l'ordre de 3.10^{-3}. Les variations fines d'énergie, au voisinage de la résonance de 163 keV, sont obtenues en polarisant la cible de 0 à + 10 kV. Les cibles utilisées sont des cibles minces de bore naturel (3) déposées sur supports minces de carbone.

3. La courbe d'excitation pour ^{11}B (p, α_0) et ^{11}B (p, α_1) tracée à 90° (L) par pas de 2,5 keV entre 130 et 530 keV n'a pas permis de mettre en évidence d'autres niveaux de résonance que celui de 163 keV. La section efficace de la réaction ^{11}B (p, α_0) à 163 keV a été mesurée à 90° (L) : $d\sigma/d\omega = 0{,}050 \pm 0{,}012$ mb/st. Les distributions angulaires pour ^{11}B (p, α_0) ont été tracées à 14 valeurs de l'énergie entre 140 et 550 keV (L). La figure 1 représente 6 de ces courbes. Les trois courbes pour 168,5; 165 (résonance) et 161,5 keV ont été tracées simultanément avec une tension d'accélération de 168,5 keV et en polarisant la cible respectivement à 0, + 3,5 et + 7 keV (le décalage de la résonance est dû à l'épaisseur de la cible). Les courbes (*fig.* 1) ont été mises sous forme de polynomes en $\cos\theta$. Les coefficients b_0, b_1, b_2, b_3 des polynomes de Legendre (*fig.* 2) en ont été déduits, la normalisation étant faite en utilisant la courbe de section efficace différentielle à 90° tracée préalablement.

4. *Résultats.* — Le tableau donne les valeurs des coefficients b_i/b_0. Ces résultats à la résonance sont en bon accord avec ceux de Thomson (4).

E_p (keV).	140.	161,5.	165.	168,5.	250.	450.
$\frac{b_1}{b_0}$	1	+0,25	−0,15	−0,40	−0,47	−0,05
$\frac{b_2}{b_0}$	0	+0,33	+0,46	+0,52	−0,03	−0,31
$\frac{b_3}{b_0}$	0	0	0	0	−0,02	−0,05

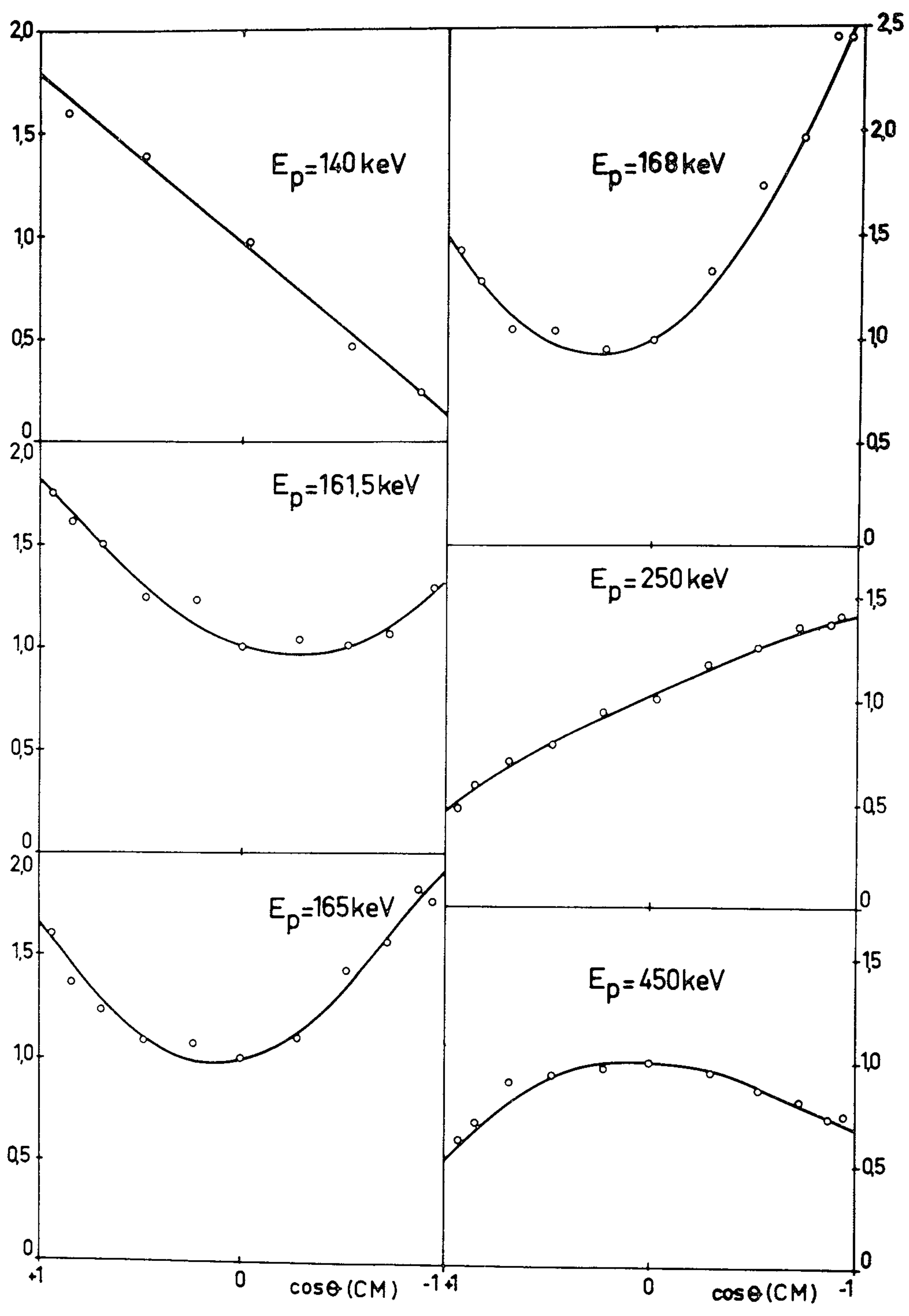


Fig. 1. — Distributions angulaires des α_0 de la réaction ^{11}B (p, α_0).

Ces résultats sont compatibles avec les hypothèses déjà formulées à propos de la réaction $^{11}B(p, \alpha_0)$: contribution du niveau large 1 — à 1,4 MeV et du niveau étroit 2 + à 163 keV. La variation des coefficients de la distribution angulaire au voisinage de la résonance de 163 keV montre une forte interférence entre ces deux niveaux. L'interprétation théorique de ces résultats sera donnée ultérieurement.

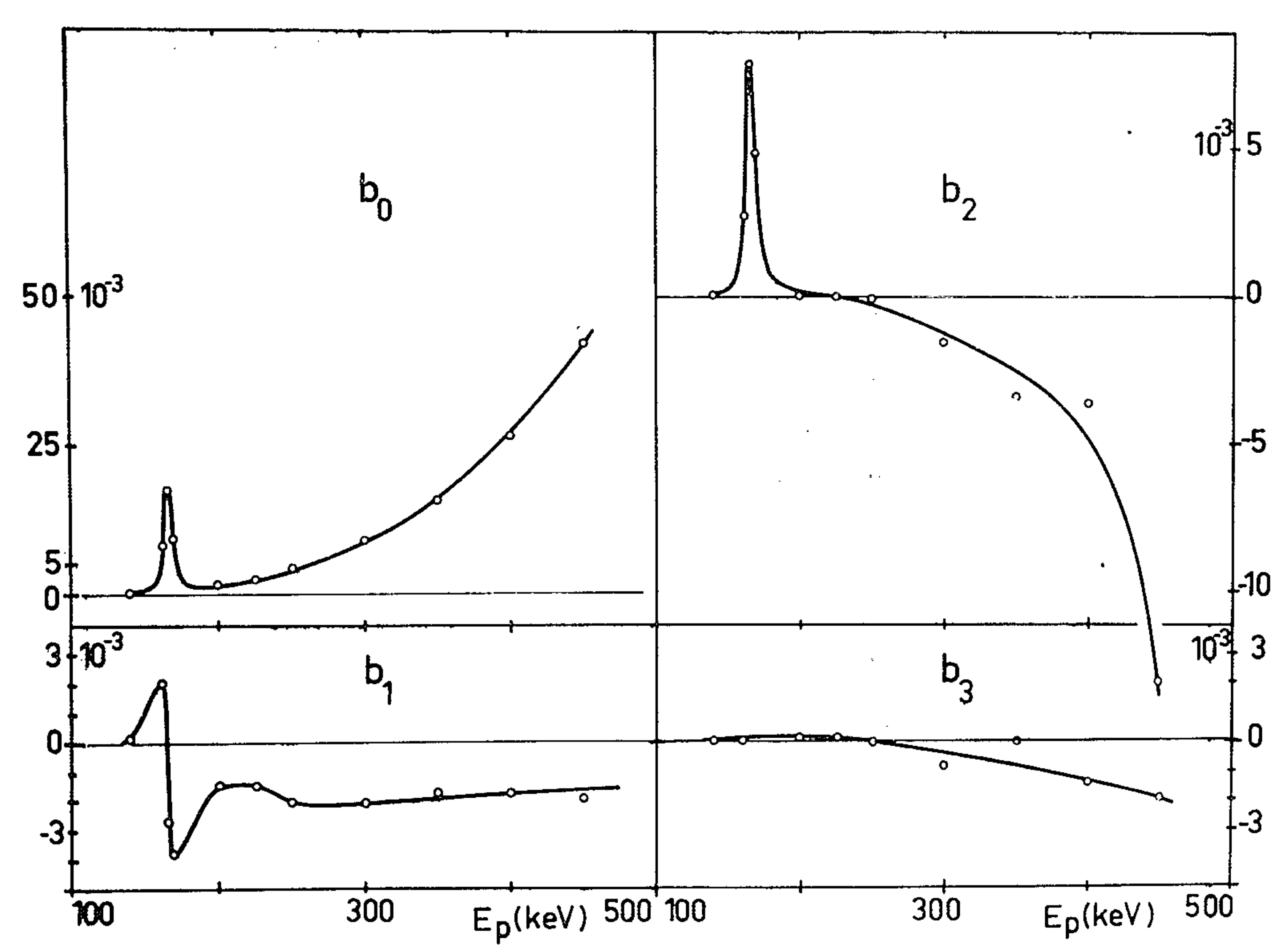


Fig. 2. — Coefficients $4\pi b_i$ des polynomes de Legendre des distributions angulaires.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) R. Bouchez, H. Beaumevieille, J. Fleury, P. Perrin, de Swiniarsky et M. Chabre, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 819.

(2) H. Beaumevieille, J. Fontenille, J.-P. Longequeue, N. Longequeue et C. Rabour, Rapport C. E. A., nº 2138, 1962.

(3) J.-P. Longequeue, N. Longequeue, H. Beaumevieille, E. Ligeon, F. Demartiny et J. Fontenille, *J. Phys. Rad.* (*Phys. appl.*) (sous presse).

(4) Thomson, Cohen, French et Hutchinson, *Proc. Phys. Soc.*, A 65, 1952, p. 745.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Centre d'Études nucléaires et Université de Grenoble.*)

MAGNÉTISME NUCLÉAIRE. — *Une nouvelle méthode de mesure de la polarisation dynamique nucléaire.* Note de MM. **Anatole Abragam**, **Michel Borghini** et **Maurice Chapellier**, présentée par M. Francis Perrin.

Une méthode de mesure de la polarisation dynamique de noyaux, sans observation du signal de résonance nucléaire, est exposée. On mesure le champ de Lorentz créé par ces noyaux à l'emplacement des impuretés paramagnétiques qui servent à la polarisation. Des résultats expérimentaux préliminaires, avec des polarisations de l'ordre de 20 %, sont compatibles avec la formule $H_n = 4\pi M/3$.

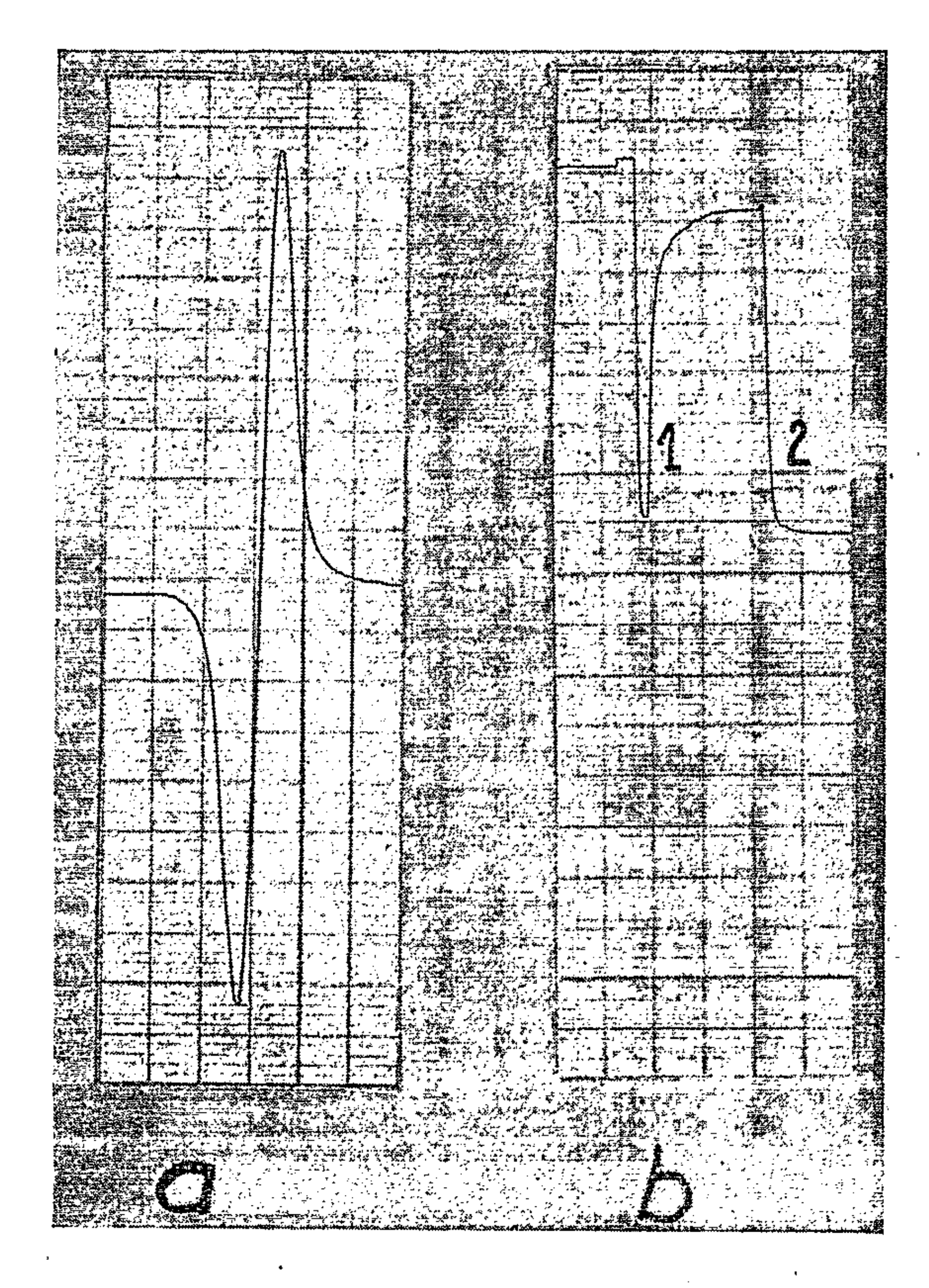
Pour le physicien nucléaire désireux d'utiliser des cibles de protons polarisés dynamiquement [(1), (2)], un des problèmes essentiels est de mesurer la polarisation ainsi obtenue. La méthode classique en ce domaine consiste à comparer les signaux de résonance magnétique des noyaux considérés en l'absence et en présence de polarisation dynamique; la polarisation naturelle étant donnée par la formule

$$\langle I_z \rangle = \frac{I(I+1)}{3} \frac{hf_n}{kT}, \qquad (1)$$

où f_n est la fréquence de Larmor des noyaux et T la température de l'échantillon, du rapport de ces signaux, on déduit la valeur de la polarisation augmentée. La polarisation augmentée est donc connue avec une précision qui ne dépasse pas le rapport signal sur bruit du signal naturel. Dans le cas de cibles destinées à des expériences de physique nucléaire à basse énergie, qui sont de petites dimensions et dont la température, voisine de 1,5°K, est mal connue par suite de la nécessité de les placer dans le vide, cette méthode présente des inconvénients.

La méthode proposée, qui tend à fournir une mesure directe de la polarisation augmentée, sans passer par l'intermédiaire de la polarisation naturelle, utilise le fait que les impuretés paramagnétiques dont la présence est indispensable à la polarisation dynamique fournissent un excellent signal de résonance électronique (*figure*). Ce signal correspond à la résonance des spins électroniques dans un champ qui est la somme du champ appliqué et de divers champs internes dont celui produit par l'aimantation M des protons. Si, après avoir polarisé dynamiquement les protons, on détruit brusquement leur aimantation par un champ de radiofréquence f_n, il en résulte un changement de la fréquence de Larmor électronique f_e, et donc une variation mesurable du signal électronique. Le principe de la mesure est alors le suivant : dans la méthode de polarisation dite par « effet solide » (3), on soumet l'échantillon à l'action d'un champ d'hyperfréquence $f = f_e \pm f_n$, selon qu'on veut polariser les noyaux dans un sens ou dans l'autre. Lorsque la polarisation dynamique a été acquise, on fait varier

rapidement le champ magnétique appliqué de façon à rendre $f_e = f$, se plaçant ainsi au centre de la raie électronique, où la pente de sa dérivée, qui est la grandeur enregistrée, a sa valeur maximale. On sature ensuite la résonance nucléaire; il en résulte un déplacement de la raie électronique par une quantité H, conduisant à une variation repérable du signal électronique. H peut ensuite être mesuré en grandeur et en signe en comparant cette variation à une variation produite par une modification connue du champ appliqué. Cette méthode exige que le temps pendant lequel subsiste



Signal de résonance paramagnétique électronique de 0,3 % de cérium dans un nitrate double de lanthane et de magnésium monocristallin :

a. Raie de résonance complète.

b. Au centre de cette raie de résonance (1) variation du signal due à la saturation de la résonance des protons du cristal; (2) variation inverse due à un changement mesuré du champ appliqué. Le gain est 10 fois plus grand qu'en *a*.

la polarisation dynamique, c'est-à-dire le temps de relaxation nucléaire, soit long par rapport à la durée de la mesure. Dans l'échantillon que nous utilisons, qui est un nitrate double de lanthane et de magnésium, contenant 0,3 % de cérium paramagnétique, ce temps est de 120 s à 1,5°K ([4]), ce qui est suffisant.

Le déplacement ΔH étant proportionnel à la polarisation des noyaux, on obtient ainsi une mesure relative de celle-ci. L'ordre de grandeur du

coefficient de proportionnalité peut être obtenu comme suit : l'échantillon que nous utilisons est une lame mince ($3 \times 3 \times 0,1$ mm) dans le plan de laquelle se trouve l'aimantation nucléaire. Si l'arrangement des protons, qui sont ceux de l'eau de cristallisation, avait la symétrie cubique autour d'un ion cérium, le champ de Lorentz produit par ces protons à l'emplacement du cérium serait donné par

$$H_l = \frac{4\pi M}{3} \quad (^5). \tag{2}$$

Avec une polarisation de protons de 20 % et compte tenu de la densité de ces protons dans l'échantillon, un tel champ serait de 480 mgauss. La largeur de la raie de résonance électronique étant, pic à pic, de 5 gauss environ, un tel déplacement est aisément observable. La figure montre le changement de signal obtenu par la méthode précédente ainsi que le changement inverse produit par une variation du champ extérieur de 535 mgauss. La polarisation, mesurée par ailleurs, est de 22 ± 2 %.

Comme l'arrangement réel des protons autour d'un ion cérium, qui n'est pas connu, n'est pas cubique, le coefficient H_n/M pourrait être quelconque et même négatif. Les expériences précédentes le montrent cependant voisin de $4\pi/3$. On remarquera à ce sujet que les protons les plus proches de l'ion cérium et dont l'action est la plus susceptible de conduire à un écart à la formule (2) ne participent pas en fait au phénomène mesuré : en effet, leur temps de relaxation est court (1 s) et leur polarisation dynamique disparaît pendant le temps nécessaire pour changer la fréquence de Larmor électronique de $f_e = f \pm f_n$ à la valeur $f_e = f$. De plus, par suite du fort champ électronique qu'ils subissent leur fréquence de résonance est différente de la fréquence f_n de l'ensemble des protons de l'échantillon.

En conclusion, on notera que c'est sans doute la première fois qu'un champ de Lorentz dû à l'aimantation de noyaux est observé directement.

(1) M. Borghini et A. Abragam, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1803.

(2) M. Borghini et A. Abragam, *Proc. Int. Symp. Polarization, Helv. phys. Acta*, suppl. VI, 1960, p. 143; M. Borghini, *Colloque Ampère*, 1960, n° spécial du *Bulletin Ampère*, 1961, p. 664. *Voir* aussi : W. J. Huiskamp et H. A. Tolhoek, *Progr. in low Temp. Phys.*, 3, 1961, p. 333; C. D. Jeffries, *Progr. Cryogenics*, 3, 1961, p. 129; L. D. Roberts et J. W. T. Dabbs, *Ann. Rev. nucl. Sc.*, 11, 1961, p. 1755.

(3) A. Abragam et W. J. Proctor, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2337.

(4) M. Borghini, *Proc. VIIth Conf. low Temp. Phys.*, Toronto, 1960, p. 664.

(5) Cette remarque est due à M. Claude Robert.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Emploi du microcalorimètre E. Calvet dans la chromatographie sur papier.* Note de M. **Nicolas Tikhomiroff**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié au microcalorimètre E. Calvet le processus de partage qui s'opère au cours de l'ascension sur papier d'une solution. Nos travaux ont porté sur les solutions de saccharose de différentes concentrations. La méthode utilisée a permis de faire apparaître le phénomène de précristallisation.

A. *Description de la méthode.* — Une petite quantité (1 ou 2 ml) de solution de saccharose est introduite dans une cellule en verre. Au-dessus de cette solution est suspendue une petite bande de papier à chromatographie. L'ensemble est placé dans la cartouche en argent de l'élément laboratoire du microcalorimètre. Après stabilisation du microcalorimètre on abaisse le papier jusqu'à ce qu'il pénètre de 2 mm dans la solution. On s'arrange pour que le papier touche la paroi de la cellule en verre afin de faciliter les échanges thermiques. Au cours de son ascension la solution de saccharose se concentre à la base de la bande de papier, jusqu'à atteindre la concentration qui provoque la cristallisation. Le thermogramme enregistré permet de suivre les phénomènes qui prennent naissance au cours de l'ascension du liquide et de calculer les quantités de chaleur dégagées par ces phénomènes.

B. *Résultats enregistrés.* — Nos essais ont porté sur les solutions de saccharose ayant différentes concentrations : solutions diluées, solutions sursaturées (degré de sursaturation égal à 1,2). Au préalable, des essais à blanc avec de l'eau distillée ont été réalisés.

Les résultats suivants ont été obtenus :

a. Au cours de l'ascension d'une solution de saccharose une séparation s'opère entre le saccharose et l'eau, comme l'indique la figure 1 qui fait apparaître la variation de la concentration en sucre au sein de la solution ascendante.

b. Avec de l'eau distillée on obtient la courbe I de la figure 2. La portion AB correspond à la période de stabilisation du microcalorimètre. En B le papier a touché l'eau et il est apparu un effet exothermique qui est représenté par la portion BCD.

c. Quand on remplace l'eau par une solution de saccharose on enregistre des thermogrammes différents suivant la concentration en saccharose. La courbe II de la figure 2 correspond à une solution sursaturée : on enregistre au début un effet endothermique, portion BC, ensuite deux effets exothermiques, portions CD et DEF de la courbe.

La courbe III de la figure 2 se rapporte à une solution sous-saturée de saccharose, la portion BC correspond à un effet endothermique, on enre-

gistre ensuite trois effets exothermiques : portions CDE, EFG et GHI.

C. *Interprétation des résultats.* — *a.* Dans le cas de l'eau l'effet exothermique provient du mouillage du papier.

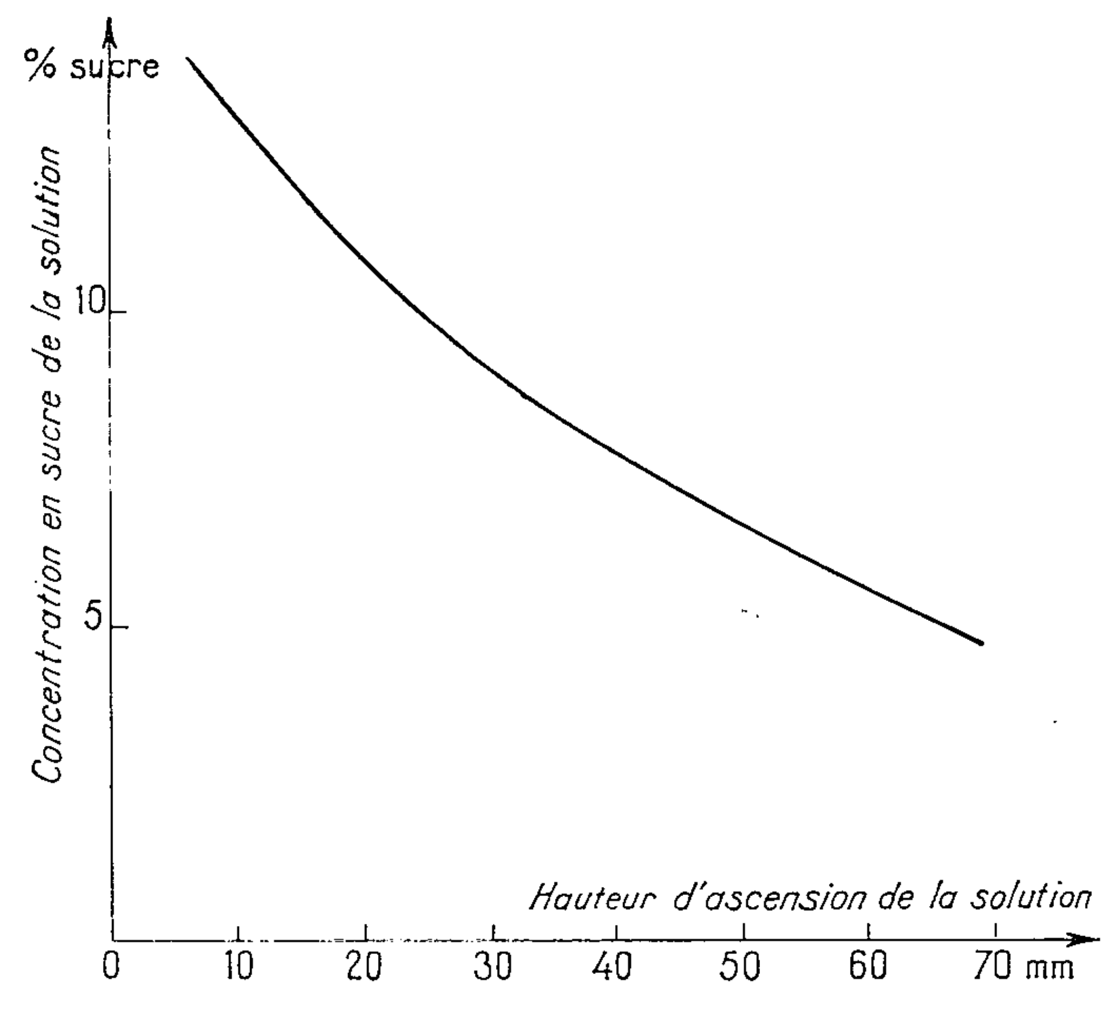


Fig. 1. — Variation de la concentration du saccharose sur le papier en cours de chromatographie.

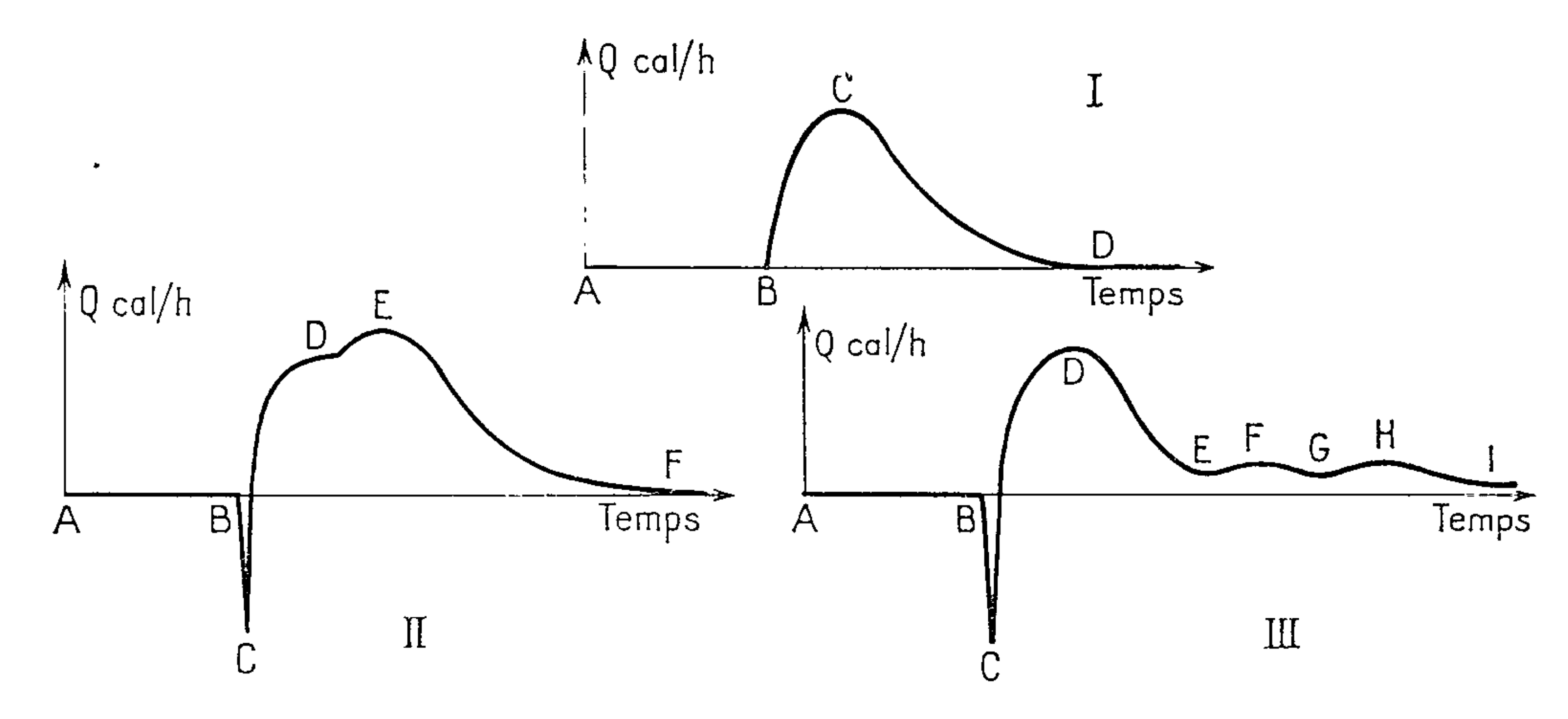


Fig. 2. — Évolution des solutions de saccharose étudiée par chromatographie sur papier au microcalorimètre E. Calvet.

I. Courbe obtenue avec de l'eau distillée.

II. Courbe obtenue avec une solution sursaturée.

III. Courbe obtenue avec une solution sous-saturée.

b. Avec les solutions de saccharose les effets endothermiques BC correspondent à la vaporisation de l'eau par suite de la séparation qui s'opère entre le sucre et l'eau, au cours de l'ascension de la solution. Il s'ensuit un refroidissement sur le papier qui est en contact avec la paroi de la cellule.

c. L'effet exothermique qui suit est la somme des effets dus au mouillage du papier et la condensation de l'eau évaporée (portions CD pour la solution sursaturée et portion CDE pour la solution sous-saturée).

d. Dans le cas des solutions sous-saturées les portions de courbe EFG et GHI concernent *les phénomènes exothermiques de précristallisation et de cristallisation du saccharose sur le papier.*

e. Dans le cas des solutions sursaturées ces deux phénomènes se confondent et s'enregistrent en même temps — portion de courbe DEF.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogénèse,*
35 *bis, rue de Turenne, Marseille,* 3e, *Bouches-du-Rhône.*)

POLAROGRAPHIE. — *Étude polarographique d'esters α-bromés : Les esters méthyliques d'acides 2-bromo n-alcanoïques de* C_2 *à* C_{18}. Note (*) de MM. **Paul Federlin**, **Fathi Meziou** et **Salomon Piekarski**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude polarographique des esters α-bromés à longue chaîne montre que la réduction du brome de ces composés à l'électrode à gouttes de mercure se fait par un mécanisme à deux électrons déterminé par la diffusion. L'affaiblissement du courant de diffusion avec l'allongement de la chaîne est plus rapide que celui qu'on peut déduire de la loi de Stokes-Einstein.

Cette étude polarographique des esters méthyliques d'acides 2-bromo *n*-alcanoïques de 2 à 18 atomes de carbone fait suite, d'une part à des travaux antérieurs de l'un de nous [(1), (2)] sur la réduction à l'électrode à gouttes de mercure de l'halogène des aldéhydes α-halogénés et, d'autre part, à une étude des propriétés chimiques des esters α-bromés à longue chaîne effectuée par S. Piekarski [(3), (4)]. Elle concerne le problème général de la réduction de l'halogène plus ou moins facilitée par un groupement carbonyle en α (5).

A côté des aldéhydes α-halogénés [(1), (2), (6), (7)], des cétones cycliques α-chlorées (8) ont fait l'objet d'études polarographiques, mais surtout des acides α-bromés solubles dans l'eau [(9), (10)]. Pour les aldéhydes α-bromés (1) la réduction du brome a été étudiée en C_2, C_4 et C_7. Elving et ses collaborateurs (10) ont examiné la réduction du brome dans la série des acides α-bromés de C_2 à C_8.

Disposant des esters méthyliques d'acides 2-bromo *n*-alcanoïques à nombre d'atomes de carbone essentiellement pair et compris entre 2 et 18, purs ou d'un degré de pureté acceptable, nous avons jugé intéressant de suivre l'évolution de la réduction du brome pour une aussi importante variation de la longueur de chaîne. L'examen polarographique des esters se présente d'ailleurs comme plus simple que celui des acides, dont l'ionisation a une forte influence sur la réduction et rend indispensable le travail en milieu tamponné. Les esters méthyliques des acides 2-bromo *n*-alcanoïques ont été étudiés, pour des raisons de solubilité des termes supérieurs, en solution dans le mélange 25 % d'eau + 75 % de dioxanne avec du chlorure de lithium comme sel de fond.

Tous les esters α-bromés examinés ont donné une onde de réduction du brome proportionnelle à la concentration. Il s'agit d'une onde de diffusion, comme l'indiquent la faible valeur du coefficient de température et la proportionnalité de l'intensité de l'onde polarographique à la racine carrée de la pression du mercure sur le capillaire. Celle-ci passant de 40 à 80 cm de mercure, l'intensité d'une onde de diffusion devrait se trouver multipliée par 1,414; or les rapports d'intensités observés sont compris entre 1,37 et 1,42.

Ester méthylique de l'acide 2-bromo *n*-alcanoïque en	M.	n_{20} — d_{20} (°C).	R. M. exp.	R. M. calc.	Pureté (I. S./% Br).	t (°C).	$\acute{E}_{1/2}$ (E.C.S.).	$\frac{I_D}{c}$ (10^{-6} A /10^{-3} m).	$\frac{I_{D_{20}}}{I_{D_0}}$.	α.	Coefficient de température (%/°C).	$\frac{I_D}{c} M^{1/2}$.	$\frac{I_D}{c} V_M^{1/3}$.
C_2	153,0	–	–	–	Pur dist.	0	1,040	6,58	1,37	0,18	1,53	81,5	–
						20	0,980	8,6	1,38	0,27		–	–
C_3	167,03	1,497	29,69	30,09	»	0	1,035	6,32	–	0,18	–	81,7	30,25
C_4	181,06	1,4516	34,74	34,71	»	0	1,050	6,10	1,41	0,24	1,54	82,0	–
		1,404				17	0,975	7,7	1,40	0,34		–	–
C_6	209,12	1,4519	42,92	43,945	»	0	1,010	5,66	1,41	0,24	–	82,0	–
		1,315											
C_8	237,18	1,4543	53,00	53,18	93-96	0	0,980	5,34	1,37	0,19	1,58	82,2	30,4
		1,219				21,5	0,905	7,16	1,41	0,25		–	–
C_{10}	265,24	1,4515	60,35	62,42	87,7-86	0	0,930	5,05	–	0,20	–	82,3	–
		1,102											
C_{12}	293,30	1,4570	69,22	71,75	90	0	0,830	4,84	1,38	0,28	1,51	83,0	30,8
		1,077				26,5	0,710	6,78	1,41	0,33		–	–
C_{14}	321,35	–	–	–	98	0	0,780	4,57	–	0,41	–	82,0	–
C_{16}	349,42	–	–	–	96,5-98	0	0,745	4,41	1,41	0,46	1,78	82,3	–
						19	0,690	5,9	1,42	0,48		–	–
C_{18}	377,48	1,4650	99,19	99,46	100.	0	0,760	4,0	–	0,39	–	78,0	27,9
		1,052											

Cette onde correspond à la réduction du brome par deux électrons. En effet, en appliquant la loi d'Ilkoviĉ et en utilisant comme valeur du coefficient de diffusion celle calculée à partir de la conductivité du cation tétraalcoylammonium $C_{10}H_{21}—N(CH_3)_3^+$ [$\lambda_{25°} = 24{,}02$ ([11]), d'où $D_{0°, H_2O} = 5{,}86.10^{-6}\ cm^2.s^{-1}$], nous avons calculé que pour la réduction moyennant deux électrons du brome de l'α-bromolaurate de méthyle à 0° en solution dans le mélange eau-dioxanne 75 % ($\eta_{0°} = 3{,}67$ cP) avec un capillaire de caractéristiques $m^{2/3}.t^{1/6} = 3{,}13$ l'intensité devrait être égale à 4,54 μA/mmole, alors que notre valeur expérimentale est de 4,84 μA/mmole.

L'intensité du courant de diffusion rapportée à 1 mmole d'ester pur par litre diminue régulièrement lorsque la chaîne hydrocarbonée s'allonge. Cette atténuation est dans le cas de nos esters à longue chaîne, dont la masse moléculaire est supérieure à 180 dès C_4, plus importante que le prévoit un calcul basé sur la loi de Stokes-Einstein, loi que Friedman et Carpenter ([12]) considéraient comme applicable à des substances de masse moléculaire au moins égale à 180. Au lieu de varier conformément à la loi de Stokes-Einstein comme le volume moléculaire à la puissance — 1/6, le courant de diffusion de nos esters est sensiblement proportionnel à ce volume moléculaire à la puissance — 1/3 ou encore à la masse moléculaire à la puissance — 1/2. On constate donc que les molécules des esters bromés à longue chaîne ne sont nullement assimilables à des sphères mais doivent se trouver en solution et se déplacer sous forme allongée. Une étude de la série des esters de l'acide bromacétique à radical alcoxyle de plus en plus long devrait nous permettre de fournir des précisions supplémentaires à ce sujet.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) A. KIRRMANN et P. FEDERLIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 944-949.
(2) P. FEDERLIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 949-953.
(3) S. PIEKARSKI et A. HOCHAPFEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1388-1391.
(4) S. PIEKARSKI, *Oléagineux*, 1962 (sous presse).
(5) A. KIRRMANN, E. SAITO et P. FEDERLIN, *J. Chim. phys.*, 49, 1952, p. C 154-158.
(6) A. KIRRMANN et D. HAAS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1492.
(7) PH. J. ELVING et C. E. BENNETT, *J. Electrochem. Soc.*, 101, 1954, p. 520-527.
(8) DANG QUOC QUAN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2927.
(9) E. SAITO, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 404; 1950, p. 1185; 1951, p. 957.
(10) J. ROSENTHAL, CH. H. ALBRIGHT et PH. J. ELVING, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 1952, p. 227-233.
(11) M. J. DOWEL et CH. A. KRANS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2170; BAIR, *ibid.*, 73, 1951, p. 1129.
(12) L. FRIEDMAN et P. G. CARPENTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 1745.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, Tunis.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Essai d'interprétation des résultats de la polymérisation thermique du styrolène aux faibles taux de conversion.* Note de MM. **Claude Loucheux, Albert Banderet** et **Gérard Spach**, présentée par M. Georges Champetier.

Bien que la polymérisation thermique du styrolène ait fait l'objet de très nombreux travaux (1), ce n'est que récemment que nous avons mis en évidence, à des taux de conversion très faibles, l'existence de polymères de très grande masse moléculaire (2). La valeur connue jusqu'à présent de la masse moléculaire des polymères thermiques doit être considérée comme une valeur limite inférieure, atteinte à des taux de conversion d'autant plus faibles que la température de polymérisation est plus élevée. Nous avons établi, en outre, que la vitesse de polymérisation mesurée, soit dilatométriquement, soit gravimétriquement, est constante. Ces résultats ont été confirmés depuis par d'autres auteurs [(3), (4)] et il est certain qu'ils ne sont dus, ni à des erreurs de méthode ou de mesure, ni à une impureté du styrolène conduisant à des réticulations. De plus, nous avons montré que l'addition au styrolène de départ d'un polymère préparé par la voie catalytique ne modifie pas sensiblement le phénomène.

Les valeurs initiales des masses formées à chaque instant sont tout à fait incompatibles avec le mécanisme monoradicalaire et les valeurs des constantes cinétiques actuellement admis.

Il ne semble pas possible qu'un mécanisme autre que radicalaire puisse intervenir (4).

En vue d'interpréter ces résultats nouveaux, il nous a paru intéressant tout d'abord de reprendre l'hypothèse d'un mécanisme biradicalaire. Dans ce cadre, nous avions admis un schéma classique selon lequel ces biradicaux pouvaient croître par leurs deux extrémités, se recombiner en reformant un biradical, et aussi, donner par transfert sur le monomère des monoradicaux, eux-mêmes susceptibles de réactions de propagation, de terminaison et de transfert analogues aux précédentes. Nous avions écarté la terminaison par disproportionnement. Cette hypothèse qui a l'avantage de permettre des calculs complets, est cependant en désaccord total avec les valeurs admises pour les constantes de vitesse des réactions invoquées, et nous l'avons abandonnée. D'ailleurs, différents auteurs [(5), (6)] ont montré qu'il était extrêmement improbable que des biradicaux puissent se propager assez longtemps pour donner des hauts polymères dans ces conditions.

Nous avons donc supposé que l'initiation conduisait à des monoradicaux : cependant, dans ce cas, la valeur admise de la constante de transfert sur le monomère interdit au poids moléculaire moyen en nombre du polymère obtenu, de dépasser, par exemple pour la température de 30°C, des valeurs

de l'ordre de trois millions. Or, les masses moyennes en poids mesurées peuvent être plus de dix fois supérieures. Il peut être significatif de constater que, si l'on utilise les constantes de propagation et de terminaison mesurées par Bamford et Dewar [7] et corrigées par Onyon [8], et si l'on admet que la valeur de la constante de transfert sur le monomère est négligeable, la masse moléculaire ainsi calculée est tout à fait comparable à celles qui se forment au tout début de la polymérisation, et ceci, pour les deux températures de 30 et 60°C.

Il semble alors fructueux de reconsidérer le concept de transfert sur le monomère. On peut envisager, en particulier, que ce qu'on entend d'habitude par transfert sur le monomère soit en fait la somme de deux termes, l'un correspondant au transfert réel sur le monomère mais avec une constante de vitesse très faible, l'autre correspondant à une réaction différente. On peut discuter la nature de cette réaction.

L'allure de la courbe donnant l'inverse de la masse instantanée, en fonction du temps, suggère la formation parallèlement à la polymérisation, de composés qui interfèrent ensuite avec les radicaux en croissance. Mayo [9] signale en effet l'existence d'un certain nombre de dimères du styrolène qui pourraient intervenir en tant qu'agents de transfert très actifs. En admettant que ces composés atteignent une concentration limite finie, il est nécessaire de leur attribuer une constante de transfert étonnamment élevée pour que le calcul permette de retrouver tous les résultats expérimentaux. Des expériences sont en cours pour contrôler la validité de cette hypothèse.

On peut dans un autre ordre d'idées invoquer un mécanisme de copolymérisation avec le styrolène des produits signalés par Mayo [9], les radicaux ainsi formés étant relativement peu actifs. Il y aurait peut-être là une autre explication à l'existence de « points faibles » dans la chaîne de polystyrolène, signalés par Cameron et Grassie [10]. Ou bien on peut supposer un autre mécanisme faisant intervenir dans la réaction de terminaison, des radicaux inertes formés parallèlement aux radicaux actifs, et s'accumulant dans le milieu pour atteindre une concentration d'équilibre. Ces deux mécanismes exigent que la vitesse de polymérisation décroisse au cours du temps, ce qui est contraire aux observations expérimentales.

Il resterait à expliquer la cinétique des polymérisations catalysées du styrolène. A 60°C, nous n'avons trouvé, pour des concentrations en azo-bis-isobutyronitrile aussi faibles que $5 \cdot 10^{-6}$ mole/l, aucune variation de masse moléculaire. Par contre, d'autres auteurs en initiant la polymérisation avec du peroxyde de benzoyle [3] en ont trouvé une. Cependant, les expériences sont encore trop peu nombreuses pour discuter ce point. Le but de cette Note n'est pas de proposer une solution définitive, mais d'exposer des hypothèses qui peuvent se révéler fructueuses.

Dans l'examen cinétique de ces hypothèses, M. P. Rempp nous a beaucoup aidés.

(1) R. H. Boundy et R. F. Boyer, *Styrene, its polymers, copolymers and derivatives*, Reinhold Publishing Corporation, 1952.

(2) C. Loucheux et H. Benoît, *Comptes rendus*, 241, 1960, p. 382.

(3) A. Lebovits et W. C. Teach, *J. Polymer Sc.*, 47, 1960, p. 527.

(4) G. Henrici-Olivé et S. Olivé, *Makromol. Chem.*, 53, 1962, p. 122.

(5) R. N. Haward, *Trans. Far. Soc.*, 46, 1950, p. 204.

(6) B. H. Zimm et J. K. Bragg, *J. Pol. Sc.*, 9, 1952, p. 476.

(7) C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins et P. F. Onyon, *The kinetics of vinyl polymerisation by radical mechanisms*, Butterworth Scientific Publications, 1958, p. 71.

(8) P. F. Onyon, *Trans. Far. Soc.*, 51, 1955, p. 400.

(9) F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6133; F. R. Mayo, Article sous presse, Communication privée.

(10) G. G. Cameron et N. Grassie, *Makromol. Chem.*, 53, 1962, p. 72.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition conjuguée d'organomagnésiens divers au crotonate butylique secondaire.* Note de MM. **Jon Munch-Petersen** et **Steffen Jacobsen**, transmise par M. Stig Veibel.

Pour l'addition conjuguée des réactifs de Grignard sur les composés carbonylés α, β-éthyléniques le mécanisme suivant a été proposé, comprenant un état de transition cyclique [1] :

Cependant, depuis quelque temps il est devenu évident, que la formule RMgX n'est pas capable de représenter le magnésien mixte de Grignard. On a proposé récemment des associations entre le magnésien symétrique, R_2Mg, et l'halogénure de magnésium, par exemple :

$$R_2Mg\langle X_2 \rangle Mg \quad \text{ou} \quad R_2Mg\langle X_2 \rangle Mg[O(C_2H_5)_2]_2$$

Ainsi on a pu expliquer des réactions et des qualités variées des magnésiens [[2], [3], [4], [5]]. La structure du réactif de Grignard étant celle-ci, le mécanisme précédent doit être formulé comme indiqué ci-dessous :

$$+ R_2Mg \cdot MgX_2 \xrightarrow{-\,MgX_2}$$

D'après ce mécanisme on pourrait prévoir que l'addition conjuguée serait favorisée par l'écartement de l'halogénure de magnésium et défavorisée par sa présence en excès.

Comme parti de notre recherche de l'addition conjuguée de réactifs de Grignard sur les esters α, β-éthyléniques [6] nous avons étudié les réactions de crotonate butylique secondaire avec le dibutylmagnésium et avec le magnésien mixte du bromure de butyle auquel un équivalent de bromure de magnésium fut ajouté :

$$CH_3CH{=}CH{-}COOCH\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow[\text{butylique}]{\text{Magnesien}} CH_3\underset{\displaystyle C_4H_9}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2COOCH\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$$

Les rendements obtenus ont été comparés à celui de la réaction ordinaire avec le magnésien mixte de Grignard. Ce rendement-là peut être prédit avec une grande précision sur la base de nos expériences antérieures.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Magnésien R = C_4H_9.	Quantité avec 0,2 mole d'ester crotonique.	Rendement d'ester méthyl-3 heptanoïque (%).
« RMgX » (réactif de Grignard ordinaire).....	0,5	75-78
« RMgX » + MgX_2..........................	0,5 + 0,5	50
R_2Mg..................................	0,3	86-88

On voit que nous sommes arrivés aux résultats prédits par les théories nouvelles sur la structure du réactif de Grignard [(2), (3), (4), (5)], et par le mécanisme cyclique pour la réaction qui nous occupe [(1), (6)].

Les détails expérimentaux et la discussion supplémentaire seront publiés prochainement (7).

(1) R. E. Lutz et W. G. Reveley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3180.

(2) R. E. Dessy, G. S. Handler, J. H. Wotiz et C. A. Hollingsworth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3476; R. E. Dessy et G. S. Handler, *Ibid.*, 80, 1958, p. 5824; R. E. Dessy et R. M. Jones, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1685.

(3) J. Miller, G. Gregoriou et H. S. Mosher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3966; D. O. Cowan et H. S. Mosher, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1.

(4) R. Hamelin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 684, 692, 698, 915 et 926.

(5) A. Kirrmann et R. Hamelin, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2990; A. Kirrmann, M. Vallino et J.-F. Fauvarque, *Ibid.*, 254, 1962, p. 2995.

(6) J. Munch-Petersen, C. Bretting, P. Møller Jørgensen, S. Refn, V. K. Andersen et Aa. Jart, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 277; V. K. Andersen et J. Munch-Petersen, *Ibid.*, 16, 1962, p. 947; des références supplémentaires y sont données.

(7) S. Jacobsen et J. Munch-Petersen, *Acta Chem. Scand.*, Communication devant être publiée prochainement.

(*Laboratoire de Chimie organique, Université Technique du Danemark, 83, Sølvgade, Copenhague K., Danemark.*)

CYTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les racines de Blé caféinées comme test rapide de l'activité cytostatique des médicaments alkylants et de la mitomycine* C. Note de M. **Demetre Grégoire Constantinesco**, Mmes **Marie Retezeanu**, **Rodica Oteleanu** et **Marguerite Constantinesco**, présentée par M. René Souèges.

L'étude de la caféine, comme sensibilisateur de l'action des agents alkylants sur les cellules méristématiques radiculaires de Blé, a permis de mettre au point une méthode phytobiologique de contrôle de l'activité cytostatique des médicaments alkylants et de la mitomycine C. Les résultats obtenus mettent en évidence l'existence d'un parallélisme de comportement des substances radiomimétiques sur la cellule végétale caféinée et la cellule animale.

Dans ces dernières années, de nombreux auteurs ont étudié la possibilité d'utiliser le matériel végétal comme réactif pour l'activité antitumorale des cytostatiques. R. Truhaut et G. Deysson, surtout, ont publié d'importantes recherches sur la modalité d'action de divers composés employés en chimiothérapie antinéoplasique et ils ont souligné que la cellule végétale permet « une observation cytologique d'une précision incomparable et une multiplication des expériences pratiquement impossible avec l'animal » ([1]).

Dans deux Notes précédentes [([2]), ([3])] nous avons montré que les alcaloïdes puriques, en concentrations faibles, sensibilisent la caryocinèse végétale à l'action des agents alkylants (radiomimétiques) et de la mitomycine C. Ces données nous ont permis de mettre au point une méthode phytobiologique de contrôle de l'activité cytostatique de certains médicaments radiomimétiques et de cet antibiotique antitumoral.

Dans cette Note nous décrivons le principe de cette méthode, les résultats obtenus et les discussions de ces résultats.

Notre méthode consiste à déterminer la concentration minimale active ou CM_A, c'est-à-dire la plus petite quantité du composé, qui, après la dissolution dans 100 ml de solution millimolaire de caféine, est capable de provoquer l'altération de toutes les figures mitotiques des cellules méristématiques des racines de Blé, placées, pendant 24 h et à la température de 25 ± 1°C, dans cette solution. Les lésions cytologiques produites doivent se caractériser par l'arrêt des mitoses, la fragmentation des chromosomes, la formation des ponts anaphasiques, l'apparition de micronoyaux et de noyaux de formes aberrantes [([2]), ([3])].

Il est important de souligner que ces lésions biologiques sont identiques à celles qui sont provoquées chez les tissus animaux par les agents alkylants et la mitomycine C administrés sans caféine, ainsi que par les radiations ionisantes [([4]), ([5]), ([6])].

L'examen cytologique du matériel végétal se fait par la technique au carmin acétique, ou par d'autres procédés semblables.

Avec la méthode élaborée nous avons établi les CM_A de quelques cytostatiques alkylants et de la mitomycine C, produits qui semblent présenter un réel intérêt pour la chimiothérapie anticancéreuse. Les composés expérimentés appartiennent, les uns aux Moutardes azotées, les autres aux éthylènes-imines. En ce qui concerne la mitomycine C, dont la formule structurale, à notre connaissance, n'est pas encore précisée, nous avons proposé, d'après sa modalité d'action sur la cellule végétale caféinée, d'être aussi rangée dans le groupe des cytostatiques radiomimétiques [3].

Nous avons rassemblé les résultats obtenus dans le tableau suivant :

Produits. (*a*)	DL_{50} (mg/kg). (*b*)	$CM_A \pm \varepsilon$ (100 ml) établie à 25 ± 1° C. (*c*)	$CM_A \pm \varepsilon$ (100 ml) établie à 37° C. (*d*)
	Moutardes azotées.		
Sinalost(R) (HN_3)	1,6	0,0589 ± 0,002	
Dopan(R)	2,4	2,561 ± 0,083	0,653
Sarcolysine(R) (*)	25	5,56 ± 0,203	1,364
Nitromine(R) (Mitomen)(R)	90	8,68 ± 0,225	–
Degranol(R)	100	12,98 ± 0,226	–
Endoxan(R)	160	Pas d'activité cytostatique	
	Éthylènes-imines.		
T. E. M.(R)	3	0,261 ± 0,0145	0,037
Bayer E 39 in sol.(R)	9,6	0,162 ± 0,0037	–
Bayer E 39 sol.(R)	9,6	0,160 ± 0,003	0,0655
Thio T. E. P. A.(R)	13	3,564 ± 0,226	–
	Antibiotiques antitumoraux.		
Mitomycine C(R)	1	0,035 ± 0,0023	–

(*) Ce composé nous a été fourni par M. le Professeur L. F. Larinov de l'Institut de Pathologie expérimentale et de Thérapie du Cancer de Moscou.

A la lecture de ce tableau, on constate que chaque composé étudié, à l'exception de l'endoxan, possède sa CM_A comme il possède sa DL_{50}. Le manque d'activité cytostatique de l'endoxan sur la cellule végétale caféinée, dans nos conditions d'expérimentation, sera abordé dans un autre travail.

Discussions. — Arnold, Bourseaux et Brock [7] étudiant les rapports entre l'activité pharmacologique et la structure chimique dans le domaine des Moutardes azotées ont attiré l'attention sur la réactivité chimique de la fonction β-chloréthyle qui confère à ces dérivés leur action anticancérigène. La réactivité chimique de la fonction β-chloréthyle à son tour, comme estime Preussmann [8], est fonction de la basicité de l'atome central d'azote. En effet, les Moutardes azotées à basicité forte sont les plus cytotoxiques et celles à basicité réduite les moins cytotoxiques sur les tissus animaux.

Dans le tableau ci-dessus nous avons inscrit les six Moutardes azotées expérimentées par ordre décroissant de leur basicité : l'examen des valeurs des DL_{50} de ces dérivés nous montre qu'elles augmentent à mesure que leur basicité diminue.

De l'examen des CM_x de ces Moutardes azotées établies par nous on constate aussi une augmentation de leur valeur, parallèle à la diminution de la basicité.

Ces faits prouvent donc que l'activité cytostatique des Moutardes azotées sur la cellule végétale caféinée est aussi liée à la réactivité chimique de la fonction β-chloréthyle, présente dans leur molécule.

D'autre part, le parallélisme de comportement des agents alkylants sur la cellule animale et la cellule végétale caféinée peut être poussé beaucoup plus loin.

Poursuivant sur les cellules ascitiques du sarcome de Yoshida, l'action du mitomène (la nitromine) et de Bayer E 39, Druckrey et ses collaborateurs (⁹) ont constaté que l'activité cytostatique de ces composés augmente avec la température.

Pour vérifier si cette règle est valable aussi pour la cellule végétale caféinée, nous avons déterminé à 25 ± 1°C et à 37°C les CM_x du dopan, de la sarcolysine, de Bayer E 39 solubile et de la T. E. M. Les valeurs des CM_x établies par nous et inscrites dans le tableau ci-joint nous montrent que, en fonction de la température, il se produit aussi dans la cellule végétale caféinée, comme dans la cellule animale, une augmentation considérable de l'activité cytostatique.

Ces données révèlent l'importance essentielle de la température dans la détermination des CM_x ; pour obtenir des résultats interprétables on doit toujours opérer à une température constante.

Conclusions. — 1° Les racines de Blé caféinées constituent un test rapide et commode pour le contrôle qualitatif et quantitatif de l'activité cytostatique des médicaments radiomimétiques et de la mitomycine C.

2° Il existe dans de grandes lignes un parallélisme de comportement des composés alkylants sur la cellule animale et la cellule végétale caféinée.

(¹) R. TRUHAUT et G. DEYSSON, *Bull. Cancer*, 44, 1957, p. 221.
(²) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1061.
(³) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1665.
(⁴) P. DUSTIN Jr., *Exposés actuels de Biologie cellulaire*, Masson et Cie, Paris, 1956, p. 189.
(⁵) J. MONTREUIL, *Ann. Biol. Clinique*, 18, 1960, p. 239.
(⁶) A. RAVINA et PH. ÉLOY, *Presse médicale*, 68, 1960, p. 1360.
(⁷) H. ARNOLD, F. BOURSEAUX et N. BROCK, *Arzneimit.-Forsch.*, 11, 1961, p. 149.
(⁸) R. PREUSSMANN, *Arzneimit.-Forsch.*, 8, 1958, p. 9.
(⁹) H. DRUCKREY, D. SCHMÄHL, M. RAJEWSKY et D. STEINHOFF, *Arzneimit.-Forsch.*, 8, 1958, p. 120.

(*Institut de Recherches pharmaceutiques, Aviator Sănătescu, 48, Bucarest, Roumanie.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Teneurs en pigments chlorophylliens (chlorophylles et caroténoïdes) des feuilles de quelques plantes malgaches et pantropicales.* Note de M. **Jean Billot**, présentée par M. Raoul Combes.

Les feuilles de six espèces sont analysées au point de vue de leur composition en chlorophylle *a*, chlorophylle *b* et caroténoïdes. Ces différents pigments sont dosés par spectrophotométrie après séparation. Le caractère spécifique de la composition pigmentaire est discuté.

Comme travail préliminaire en vue de choisir quelques espèces particulièrement intéressantes pour l'étude de la synthèse et de l'évolution des pigments chlorophylliens (chlorophylles et caroténoïdes), j'ai procédé à l'analyse des feuilles d'un certain nombre de plantes malgaches ou pantropicales. Le matériel a été récolté au Jardin botanique de Tsimbazaza à Tananarive. Les teneurs en pigments variant avec l'âge des feuilles et avec les conditions physiologiques et écologiques, ces diverses conditions ont été notées aussi soigneusement que possible [1].

L'analyse a porté sur les espèces suivantes : *Typhonodorum lindleyanum* Schott. (Aracées); *Thunbergia grandiflora* Roxb. (Acanthacées); *Duranta Plumieri* Jacq. = *Duranta repens* L. (Verbénacées); *Bougainvillea spectabilis* Willd. (Nyctaginacées); *Psidium Guajava* L. (Myrtacées); *Canna indica* L. (Cannacées).

Les feuilles analysées sont adultes, sauf dans le cas du *Psidium Guajava* où il s'agit de feuilles jeunes (deux premières couples de feuilles au sommet des jeunes rameaux, longueur des feuilles : (< 7 cm).

Elles sont prélevées, pesées et mises immédiatement dans l'acétone L'extraction est faite par l'acétone pure, la température étant maintenue au voisinage de 0°C. L'acidité éventuelle des extraits est neutralisée par une ou deux gouttes d'ammoniaque. Dans ces conditions l'extraction est totale et les pigments ne sont pas altérés. Les dosages ont été réalisés par spectrophotométrie, sur les extraits amenés à 80 % d'acétone et 20 % d'eau. On a utilisé les formules établies par Arnon [2] pour les chlorophylles *a* et *b*, et celle donnée par Guérin-Dumartrait [3] pour les caroténoïdes totaux. Le dosage des caroténoïdes après saponification [4] a donné des résultats comparables à ceux obtenus avec l'extrait total dans l'acétone à 80 %, quoique souvent un peu plus faibles. Les résultats sont résumés dans les tableaux I et II. Pour chaque espèce, il a été procédé au moins à cinq analyses, les valeurs données sont les moyennes.

De plus les pigments (chlorophylles + caroténoïdes) ont été transférés de l'acétone dans l'éther éthylique, puis repris par l'éther de pétrole. Les extraits totaux dans l'éther de pétrole ont été chromatographiés sur colonne de cellulose [[5], [6]]. La séparation a permis de s'assurer de la non altération des chlorophylles lors de l'extraction, les phéophytines étant

présentes en quantités extrêmement faibles. On a ainsi isolé, pour tous les extraits analysés, deux caroténoïdes principaux, β-carotène et lutéine, identifiés d'après leurs spectres d'absorption, ainsi que d'autres caroténoïdes (époxydes et autres xantophylles) très peu abondants, non identifiés avec certitude (travail en cours). Le β-carotène d'une part, et les autres caroténoïdes « xantophylles » assimilés à la lutéine d'autre part, ont été dosés, d'après leurs coefficients d'absorption spécifique [7].

Les teneurs des feuilles en pigments sont exprimées par rapport à la masse de substance *sèche* (tableau I). L'examen de ce tableau montre que

TABLEAU I.

Teneurs des feuilles en chlorophylles et caroténoïdes, exprimées en milligrammes par gramme de substance sèche.

Espèces.	Chl. (a + b).	Chl. a.	Chl. b.	Caroténoïdes totaux.	β-Carotène.	Xanthophylles (*).
1. *Canna indica*	5,6	4,35	1,25	1,5	0,8	0,7
2. *Psidium Guajava*	6,3	4,3	2	2,7	1,7	1
3. *Bougainvillea spectabilis*	5,9	4,4	1,5	2,5	1,5	1
4. *Thunbergia grandiflora*	7,1	5,3	1,8	3,15	1,8	1,35
5. *Thyphonodorum lindleyanum*	17,3	12,7	4,6	1,1	0,7	0,4
6. *Duranta Plumieri*	8,75	6,35	2,4	3,2	1,75	1,45

Les teneurs en *eau* exprimées par rapport à la masse de substance sèche sont les suivantes : 1, 733 %; 2, 566 %; 3, 484 %; 4, 405 %; 5, 900 %; 6, 408 %.

(*) Lutéine + autres caroténoïdes.

les teneurs en chlorophylles varient, pour les différentes espèces considérées, dans des limites assez étroites (de 5,6 à 8,75 mg par gramme de substance sèche), à l'exception des feuilles de *Typhonodorum* qui présentent une teneur en chlorophylles double ou triple de celles des autres espèces. Pour ces même feuilles de *Typhonodorum* les caroténoïdes présentent la plus basse teneur rencontrée. Richesse en chlorophylles et pauvreté relative en caroténoïdes expliquent que le rapport des caroténoïdes aux chlorophylles ait une valeur très faible (0,06) dans cette espèce, alors qu'il varie de 0,27 à 0,44 pour les autres (tableau II).

TABLEAU II.

Valeurs des rapports $\frac{\textit{Chlorophylle a}}{\textit{Chlorophylle b}}$, $\frac{\textit{Caroténoïdes totaux}}{\textit{Chlorophylles totales}}$, $\frac{\beta\textit{-carotène}}{\textit{Xanthophylles}}$.

Espèces.	$\frac{\text{Chl. } a}{\text{Chl. } b}$.	$\frac{\text{Caroténoïdes}}{\text{Chl. } (a+b)}$.	$\frac{\beta\text{-carotène}}{\text{Xanthophylles}}$.
1. *Canna indiqua*	3,4	0,27	1,1
2. *Psidium Guajava*	2,15	0,40	1,7
3. *Bougainvillea spectabillis*	2,90	0,43	1,4
4. *Thunbergia grandiflora*	2,94	0,44	1,3
5. *Thyphonodorum lindleyanum*	2,76	0,06	1,75
6. *Duranta Plumieri*	2,64	0,36	1,2

Les feuilles de *Canna* ont également une faible teneur en caroténoïdes, mais les chlorophylles sont présentes en faible quantité.

Les résultats exprimés par rapport à la masse de substance fraîche, en tenant compte des teneurs en eau conduisent aux mêmes conclusions :

La chlorophylle *a* est toujours présente en quantités plus importantes que la chlorophylle *b*, et le rapport des quantités des deux chlorophylles (tableau II) a sensiblement la même valeur pour toutes les feuilles, y compris le *Typhonodorum*. Ce rapport est maximal pour les feuilles de *Canna*, (3,4), et minimal pour les feuilles jeunes de *Psidium* (2,15) relativement plus riches en chlorophylle *b*.

Parmi les caroténoïdes, le β-carotène est toujours plus abondant que les « xantophylles ». Il représente de 53 à 64 % des caroténoïdes totaux. Ce pourcentage est le plus élevé pour les feuilles de *Thyphonodorum lindleyanum* et pour les feuilles jeunes de *Psidium Guajava*.

En conclusion, les feuilles des différentes espèces considérées présentent de notables variations dans leur composition pigmentaire. En particulier, les deux espèces de Monocotylédones sont plus pauvres en caroténoïdes que les espèces de Dicotylédones. Les feuilles ayant crû dans les mêmes conditions, ces variations peuvent être interprétées comme constituant des caractères spécifiques au même titre que les caractères morphologiques. Néanmoins on ne peut négliger l'intervention des facteurs pédologiques, bien que les plantes aient été cultivées dans des conditions aussi identiques que possible.

(1) En particulier, les plantes sont placées dans des conditions de sol et d'éclairement identiques. Prélèvements de décembre 1961 à février 1962. Moyennes des températures variant de 20,8°C (décembre) à 21,1°C (février) et 21,6°C en janvier.

(2) D. I. ARNON, *Plant. Physiol.*, 24, 1949, p. 1-15.
(3) E. GUÉRIN-DUMARTRAIT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3044.
(4) E. GUÉRIN-DUMARTRAIT, *Rev. Cytol. et Biol. vég.*, 22, 1960, p. 47-63.
(5) CL. COSTES, *Ann. Agron.*, Suppl. 1, série A, 1958, p. 35-48.
(6) G. M. LEFRANÇOIS, *Rev. Cytol. et Biol. vég.*, 22, 1960, p. 37-45.
(7) J. BILLOT et CL. LEROY, *Rev. gén. Bot.*, 67, 1960, p. 477-521.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Tananarive.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de l'ablation des centres nerveux antérieurs sur la régénération postérieure d'*Allolobophora icterica *Savigny (Oligochète, [Lumbricidæ).]* Note (*) de M. **Michel Saussey**, présentée par M. Louis Fage.

Une ablation des centres nerveux pratiquée sur des individus d'*A. icterica* privés simultanément de leur partie postérieure détermine une inhibition de l'activité et favorise la régénération des segments disparus.

Hubl a montré [1] que chez certains Oligochètes (*Allolobophora longa, Eisenia fœtida*) la régénération postérieure était sous la dépendance des ganglions cérébroïdes; l'ablation de ces derniers effectuée simultanément à une amputation de segments postérieurs inhibe la formation du régénérat. Par contre, la régénération est possible chez des vers décérébrés de 24 à 48 h après l'amputation caudale. Chez les Polychètes Néréidiens, Durchon [2], Clark et Clark [3] aboutissent à des conclusions semblables.

Le développement de mes recherches sur la régénération d'*Allolobophora icterica* m'a conduit à étudier l'influence des centres nerveux sur les processus régénérateurs de cette espèce.

Techniques. — Les Oligochètes utilisés appartiennent tous à une même population d'*A. icterica*. Les individus recueillis en période de maturité sexuelle sont soumis à un jeûne de 4 jours avant l'opération. Seuls sont retenus pour les expériences les vers indemnes de toute trace d'amputation ou de régénération récentes. Les Oligochètes sont d'abord anesthésiés par immersion dans une solution de chlorétone à 2 °/₀₀ dans l'eau distillée, puis les ablations sont pratiquées à l'aide de ciseaux de Pascheff-Wolff et de pinces fines; après l'intervention, des agrafes au fil d'argent sont apposées sur la plaie [4].

Deux séries opératoires ont été constituées :

1° Décérébration et amputation postérieure simultanées. La section est effectuée en arrière du clitellum, au niveau de l'intersegment 80/81 qui correspond à peu près à la moitié du corps.

2. Ablation des ganglions cérébroïdes, des ganglions sous-œsophagiens, du collier nerveux péri-œsophagien et de la chaîne nerveuse ventrale jusqu'au sixième segment compris. Ces opérations sont pratiquées en même temps qu'une amputation de la région postérieure (au même niveau que précédemment).

Les vers répartis par lots de 48 individus (24 amputés et opérés, 24 témoins amputés seulement) sont élevés dans des cristallisoirs de 500 ml remplis aux deux tiers de terre saturée d'humidité, et maintenus à une température de 18-20°C. Quatre cent trente-deux *A. icterica* ont constitué neuf lots expérimentaux (cinq pour la première série, quatre pour la seconde). Les élevages effectués de novembre 1961 à juin 1962 ont été suivis pendant une durée variant de quelques jours à six semaines.

Résultats. — L'ablation des centres nerveux antérieurs inhibe l'activité des vers qui se pelotonnent sur eux-mêmes et présentent souvent un enroulement semblable à celui d'individus en diapause. Les témoins, par contre, manifestent une grande activité qui se traduit par l'abondance des galeries dans la terre d'élevage.

Chez les individus amputés et opérés, la vitesse de régénération est d'autant plus rapide que l'ablation des centres nerveux est importante. Dans la deuxième série opératoire, trois semaines après l'intervention, plusieurs segments sont déjà apparus; le régénérat, achevé en six semaines, comporte un nombre de métamères élevé (80 en moyenne). L'activité de ces vers réapparaît au moment où le régénérat a atteint une dimension presque égale à celle de la partie amputée. Chez les témoins, dont la plupart ont conservé une activité normale, les régénérats sont toujours beaucoup plus réduits que chez les individus privés de leurs centres nerveux antérieurs. Les potentialités de régénération sont semblables à celles déjà mises en évidence (5) chez *A. icterica* en phase active.

Conclusion. — Chez *A. icterica*, la régénération postérieure s'effectue d'autant mieux et d'autant plus vite que l'ablation des centres nerveux antérieurs est importante. D'autre part, l'édification du régénérat se déroule au cours d'une phase de « pseudo-diapause » consécutive à l'opération. Ces résultats expérimentaux sont comparables à ceux observés au cours de la diapause, période favorable à la régénération postérieure. En conséquence, il est permis de penser que la diapause est corrélative d'un blocage du fonctionnement de cellules neurosécrétrices contrôlant l'activité des vers et leurs potentialités régénératrices.

Une étude histologique en cours permettra de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse et de préciser les résultats expérimentaux.

(*) Séance du 27 août 1962.

(1) *Arch. Entw.*, 149, 1956, p. 73-87.

(2) *Arch. Zool. exp. gén.*, 94, N. et R., 1, 1956, p. 1-9.

(3) *Nature*, 183, 1959, p. 1834-1835.

(4) M. le Professeur Durchon a bien voulu m'aider pour la mise au point des techniques opératoires.

(5) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3119.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 SEPTEMBRE 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **André Danjon** présente à l'Académie une nouvelle publication, qui, sous le titre général de *Notes et Informations* (*publication de l'Observatoire de Paris*), contiendra des résultats d'observation, des descriptions d'instruments, et les résultats provisoires de travaux en cours, sous une forme plus développée que ne le comportent les Notes imprimées dans nos *Comptes rendus*, et à un stade des recherches qui ne légitime pas encore une publication dans une Revue spécialisée.

Le fascicule VIII, qui vient de paraître, de ces *Notes et Informations*, contient les résultats déduits par M. André Danjon des observations à l'astrolabe OPL de l'Observatoire de Paris et à la lunette photographique zénithale (PZT) de l'Observatoire de Neuchâtel. L'accord excellent des deux séries de résultats confirme pleinement les conclusions de M. André Danjon sur la variation de la rotation de la Terre lors des grandes éruptions solaires de juillet 1959.

M. **Théodore von Karman** adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage de H. W. Liepmann et A. Roshko intitulé : *Éléments de la dynamique des gaz*, dont il a écrit la *Préface* avec M. Clark B. Millikan, en tant que Directeurs de la publication.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Travaux et recherches mathématiques. *Les représentations linéaires du groupe de Lorentz*, par M. A. Naïmark. Traduit par G. Lochak.

2° *The physiologic enzymes activating profibrinolysin to fibrinolysin, and the substances which inhibit activation. Localizations, clinical importance and pathogenesis*, par Yusuf I. Misirlioglu and C. Walton Lillehei.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Définition des classes de Stiefel-Whitney d'un module quadratique sur un corps de caractéristique différente de* 2. Note de M. **Antoine Delzant**, transmise par M. Jean Leray.

Soit A un corps de caractéristique différente de 2. On ne considère que des modules quadratiques (E, Q) [1], de rang fini sur A, et non dégénérés.

On désigne par Q^+ l'ensemble des classes à isomorphisme près de modules quadratiques. L'ensemble Q^+ est muni de deux opérations : l'une, la somme directe externe, définit sur Q^+ une structure de monoïde abélien pour laquelle tous les éléments sont réguliers (théorème de Witt); l'autre, le produit tensoriel, est commutative, distributive par rapport à la précédente, et admet un élément unité [la classe du module (A, I), où $I(x) = x^2$]. L'ensemble Q^+ se plonge donc injectivement dans un anneau Q (A), qu'il engendre. L'anneau Q (A), commutatif avec élément unité, est appelé l'*anneau des classes de formes quadratiques.* A toute classe q de module quadratique (E, Q) on fait correspondre $\varepsilon(q) = rg\,(E)$; on définit ainsi un homomorphisme d'anneau de Q (A) dans $\mathbf{Z}$ appelé l'augmentation.

Soit A_s la clôture séparable de A et G le groupe de Galois de A_s sur A; on note $H^q(A, \mathbf{Z}/2\mathbf{Z})$ le $q^{-\text{ième}}$ groupe de cohomologie de G à valeurs dans $\mathbf{Z}/2\mathbf{Z}$. On note additivement le groupe A^*, groupe multiplicatif de A, et l'on pose $D(A) = A^*/2A^*$. Le groupe D (A) s'identifie à $H^1(A, \mathbf{Z}/2\mathbf{Z})$.

Soit a un élément de A^*; on note e_a sa classe dans D (A), et φ_a la classe du module quadratique [A, Q; $Q(x) = ax^2$]. L'élément φ_a ne dépend que de a modulo $2A^*$; on peut donc définir un homomorphisme de D (A) dans le groupe multiplicatif $Q(A)^*$ des éléments inversibles de Q (A). D'où un homomorphisme d'anneaux :

$$\varphi : \mathbf{Z}(D) \to Q(A),$$

où $\mathbf{Z}$ (D) est l'algèbre de D (A) sur $\mathbf{Z}$, munie de la filtration définie par les puissances de l'idéal d'augmentation.

Proposition. — *L'application φ est surjective; elle est compatible avec les augmentations; le noyau de φ est l'idéal engendré par les éléments $e_a + e_b - e_{a'} - e_{b'}$, tels que $\varphi_a + \varphi_b = \varphi_{a'} + \varphi_{b'}$.*

Le cup-produit définit une application de $D(A) \times D(A)$ dans $H^2(A, \mathbf{Z}/2\mathbf{Z})$ notée $(e_a, e_b) \to a.b$. Si l'on identifie $H^2(A, \mathbf{Z}/2\mathbf{Z})$ au sous-groupe du groupe de Brauer de A formé des x tels que $2x = 0$, l'élément $a.b$

s'interprète comme la classe de l'algèbre de quaternions définie par le couple (a, b). Appliquant un théorème dû à Witt ([4]), on a :

Corollaire. — *Le noyau de φ est l'idéal engendré par les éléments $e_a + e_b - e_{a'} - e_{b'}$ tels que $e_{a+b} = e_{a'+b'}$ et $a.b = a'.b'$.*

Soit H un anneau gradué à degrés positifs, et $\tilde{H} = \mathbf{Z} \times (1 + \hat{H}^+)$ l'anneau filtré déduit de H par le procédé exposé par Grothendieck dans ([2]). Alors la donnée d'un homomorphisme

$$w^1 : \ D(A) \to H^1$$

tel que $w^1(e_a)\, w^1(e_b) = w^1(e_{a'})\, w^1(e_{b'})$ dès que (a, b, a', b'), vérifient les conditions du corollaire, définit un homomorphisme d'anneau filtré de Q (A) dans $\tilde{H}$.

Prenons pour H l'algèbre de cohomologie H (A) du groupe de Galois de A à valeurs dans $\mathbf{Z}/2\,\mathbf{Z}$, la multiplication étant définie par le cup-produit. Comme $H^1(A, \mathbf{Z}/2\,\mathbf{Z})$ s'identifie à D (A) on a une application

$$w : \ Q(A) \to \widetilde{H(A)}.$$

L'homomorphisme w définit donc des applications

$$w^i : \ Q(A) \to H^i(A, \mathbf{Z}/2\mathbf{Z}).$$

Soient (E, Q) un module quadratique et q sa classe dans Q (A); les $w^i(q)$ sont appelées les *classes de Stiefel-Whitney* de (E, Q) (ou de q). Comme w est un homomorphisme d'anneaux, on a

$$w^n(q + q') = \sum_{i+j=n} w^i(q)\, w^j(q').$$

En particulier si q est la classe du module $\left[A^p, Q; Q(x) = \sum_1^p a_j x_j^2\right]$, on a

$$w^1(q) = \sum a_j; \qquad w^2(q) = \sum_{i<j} a_i . a_j.$$

On interprète $w^1(q)$ comme le discriminant de (E, Q), et $w^2(q)$ de la façon suivante : si $rg(E) = p$ est pair, soit C (q) (resp. C_p) l'algèbre de Clifford de (E, Q) [resp. de p (A, I)]. Il existe une extension galoisienne B de A telle que (E, Q) et p (A, I) soient isomorphes sur B. Donc C (q) et C_p sont isomorphes sur B. On en déduit un élément $u(q)$ du groupe de Brauer de A par le procédé habituel ([3]), et l'on a $u(q) = w^2(q)$. Si p est impair, on a la même interprétation en remplaçant C (q) par $C^+(q)$ (resp. C_p par C_p) ([1]).

Enfin on vérifie que w est un homomorphisme du foncteur Q (A) dans le foncteur H (A). Ceci provient du fait que $H^1(A, \mathbf{Z}/2\,\mathbf{Z})$ est un foncteur covariant en A.

Application aux corps de nombres algébriques. — Soit A un corps de nombres algébriques; à toute valeur absolue v de A, on associe le complété A_v de A pour cette valeur absolue. D'où une application

$$Q(A) \to \prod Q(A_v)$$

et cette application est injective (théorème de Hasse).

Si v est une valuation discrète, toute classe de forme sur A_v est déterminée par ε, w^1 et w^2 ([1]). Si $A_v = \mathbf{R}$, le corps des réels, alors $H(\mathbf{R})$ s'identifie à $\mathbf{Z}/2\mathbf{Z}[t]$. Toute classe de forme est définie par deux nombres entiers m et n (m, nombre de carrés positifs; n, nombre de carrés négatifs).

Posant $n = \sum n_j 2^j$ ($n_j = 0$ ou 1), on trouve

$$w^j(q) = \binom{n}{j} \bmod 2; \qquad \text{en particulier} \quad w^{2^j} = n_j.$$

Donc une classe de forme sur $\mathbf{R}$ est complètement déterminée par w. De tout ce qui précède on déduit le diagramme commutatif suivant :

$$\begin{array}{ccc} Q(A) & \longrightarrow & \prod Q(A_v) \\ \downarrow{\scriptstyle w} & & \downarrow{\scriptstyle (w_v)} \\ H(A) & \longrightarrow & \prod H(A_v) \end{array}$$

On démontre ainsi que l'application w est injective : Sur un corps de nombres toute classe de forme quadratique est déterminée par son rang et ses classes de Stiefel-Whitney.

Remarque. — On ne sait pas si l'application

$$\text{grad}^2(Q(A)) \to H^2(A, \mathbf{Z}/2\mathbf{Z})$$

est toujours injective, et l'on ne sait pas non plus si tout élément d'ordre 2 du groupe de Brauer de A est somme d'éléments de la forme $a.b$.

([1]) N. Bourbaki, *Algèbre*, chap. IX, Hermann, Paris, 1959.
([2]) A. Grothendieck, *Bull. Soc. math. Fr.*, 86, 1958.
([3]) T. A. Springer, *Akad. Amst. Proc.*, 62 A, 1959.
([4]) E. Witt, *Journal de Crelle*, 176, 1937.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sous-groupes complètement invariants d'un groupe abélien.* Note de M[lle] **Marie-Paule Brameret**, présentée par M. Gaston Julia.

L'objet de cette Note est de déterminer la structure des groupes abéliens périodiques dont le treillis des sous-groupes complètement invariants est totalement ordonné.

De façon générale, nous adoptons la terminologie et les notations de [1].

Nous appelons C-*groupe* un groupe abélien dont le treillis des sous-groupes complètement invariants est totalement ordonné, et nous démontrons :

Lemme 1. — *S'il n'est pas nul, le sous-groupe de torsion maximal d'un* C-*groupe, est un groupe primaire.*

Lemme 2. — *Il existe au plus un nombre premier par lequel un* C-*groupe donné n'est pas divisible.*

Lemme 3. — *S'il n'est pas nul, le sous-groupe divisible maximal d'un* C-*groupe* G *contient le sous-groupe de torsion maximal de* G.

Les sous-groupes complètement invariants d'un p-groupe divisible G sont les sous-groupes $G[p^k]$, k entier positif ou bien $k = +\infty$ [2].

On a alors :

Théorème 1. — *Soit* G *un groupe périodique non réduit. Le treillis des sous-groupes complètement invariants de* G *est totalement ordonné si et seulement si* G *est un p-groupe divisible.*

Dans le cas où G est un C-groupe réduit possédant des éléments d'ordre fini, non nuls, on remarque que le sous-groupe de torsion maximal de G est un groupe primaire associé au nombre premier p qui ne divise pas G.

D'autre part, on démontre :

Lemme 4. — *Si le sous-groupe de torsion maximal* T *d'un groupe* G *est un p-groupe,* T *est divisible si et seulement s'il est contenu dans le sous-groupe* $\bigcap_{k=1}^{\infty} p^k G$.

Nous avons alors le théorème :

Théorème 2. — *Soit* G *un groupe réduit possédant des éléments d'ordre fini (non nuls). Le treillis des sous-groupes complètement invariants de* G *est totalement ordonné si et seulement si* G *est un p-groupe borné de la forme*

$$G = \sum_{\mathfrak{m}} C(p^k) + \sum_{\mathfrak{n}} C(p^{k-1}),$$

où $\mathfrak{m}$ *et* $\mathfrak{n}$ *sont des nombres cardinaux arbitraires et* k *est un entier* > 1.

La démonstration de la condition suffisante utilise les propriétés suivantes :

1° Si H est un sous-groupe complètement invariant d'un groupe G et

si G admet la décomposition en somme directe :

$$G = G_1 + G_2,$$

H admet la décomposition en somme directe ;

$$H = H_1 + H_2,$$

où $H_i = H \cap G_i$ est un sous-groupe complètement invariant du groupe G_i, pour $i = 1, 2$.

2° Les sous-groupes complètement invariants d'un p-groupe G de la forme

$$G = \sum_{\mathfrak{m}} C(p^k),$$

où $\mathfrak{m}$ est un nombre cardinal et k est un entier positif, sont les sous-groupes $p^s G$, $s = 0, 1, \ldots, k$.

(1) L. Fuchs, *Abelian Groups*, Budapest, 1958.

(2) I. Kaplansky, *Infinite Abelian Groups*, Ann. Arbor, University of Michigan Press, 1954.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Quelques problèmes d'opérateurs reliés.* Note de M. **Robert Carroll**, transmise par M. Henri Villat.

On donne un énoncé très général de certains problèmes de Cauchy ultra-faibles et l'on construit l'opérateur de Green correspondant.

En considérant certains problèmes d'équations aux dérivées partielles comme des problèmes concernant l'étude des espaces et des morphismes, on est amené à formuler, d'une façon complètement opérationnelle, les théorèmes principaux d'existence et d'unicité [*cf.* (1), (3), (6)]. Cela introduit quelques problèmes opérationnels intéressants en eux-mêmes, et il se dégage ainsi des méthodes nouvelles pouvant s'appliquer aux problèmes classiques.

Soient E et H deux espaces de Hilbert à base dénombrable avec $L : E \to E$ et $A : H \to H$ des opérateurs linéaires, fermés (en général non continus), d'ensembles de définition $D(L)$ et $D(A)$ denses dans E et H. On suppose qu'il existe dans $D(L) \cap D(L^*)$ [resp. dans $D(A) \cap D(A^*)$] une base orthonormale (e_i) [resp. (h_i)] définissant l'opérateur L (resp. A). Cette condition n'est pas trop exigeante pour les applications [*voir* ci-dessous et surtout (3)]. Soit G l'ensemble des sommes finies $\{\Sigma\alpha_{ij}(e_i \otimes h_j)\}$ et soit E_0 (resp. H_0) l'ensemble des sommes finies $\{\Sigma\alpha_i e_i\}$ (resp. $\{\Sigma\beta_i h_i\}$). Sur $G = E_0 \otimes H_0$ on pose

$$(u, v)_\sigma = \Sigma\alpha_{ij}\bar{\beta}_{ij} \quad \text{si} \quad u = \Sigma\alpha_{ij}(e_i \otimes h_j) \quad \text{et} \quad v = \Sigma\beta_{ij}(e_i \otimes h_j).$$

Le produit scalaire $(u, v)_\sigma$ s'étend à $E \otimes H \subset E_0 \hat{\otimes}_\sigma H_0$ d'une façon naturelle et l'on obtient l'espace de Hilbert $F = E \hat{\otimes}_\sigma H = E_0 \hat{\otimes}_\sigma H_0$ [*voir* (2), (5)]. L'espace F se compose de tous les éléments de la forme $\Sigma\alpha_{ij}(e_i \otimes h_j)$ (somme infinie) pour lesquels $\Sigma|\alpha_{ij}|^2 < \infty$ et l'on a

$$((e \otimes h), (\hat{e} \otimes \hat{h}))_\sigma = (e, \hat{e})(h, \hat{h})$$

pour $e \otimes h$ et $\hat{e} \otimes \hat{h}$ appartenant à $E \otimes H$ [ce dernier fait nous place dans le contexte de (7)].

Maintenant nous définissons les opérateurs suivants en remarquant que tous sont bien déterminés (la barre indique la fermeture d'un opérateur dans F) :

$$S = L \otimes I + I \otimes A; \quad S' = L^* \otimes I - I \otimes A^* \quad [D(S) = D(S') = G]; \quad S_0 = \bar{S}; \quad S'_0 = \bar{S}';$$

$$L_0 = \overline{L \otimes I}; \quad A_0 = \overline{I \otimes A} \quad [D(L \otimes I) = D(I \otimes A) = G];$$

$$\hat{S} = A_0 + L_0 (D(\hat{S}) = D(A_0) \cap D(L_0));$$

$$\check{S} = A_0^* + L_0^* (D(\check{S}) = D(A_0^*) \cap D(L_0^*)); \quad \bar{\hat{S}} = T; \quad \bar{\check{S}} = T'.$$

Évidemment les paires (S_0, S'_0) et (T, T′) sont formellement adjointes au sens de Browder [1]. On démontre que $S_0 \subset T \subset T'^* \subset S'^*_0$ et l'on cherche un opérateur $\tilde{S}$, $T \subset \tilde{S} \subset T'^*$, tel que $\tilde{S}$ applique $D(\tilde{S})$ biunivoquement sur F avec $\tilde{S}^{-1}$ continu. D'après [1] on dit que l'opérateur S est un « solvable realization operator »; nous dirons $\tilde{S}^{-1}$ ici (puisque une traduction mot à mot nous semble bizarre) un opérateur de Green généralisé. Dans cette Note, on donne des conditions suffisantes sur A et L, qui entraînent l'existence d'un opérateur de Green généralisé pour la paire (T, T′) [et donc aussi pour (S_0, S'_0)].

On suppose que L et $A - c$ $(c > 0)$ sont des opérateurs maximaux accrétifs [cela veut dire que $-L$ par exemple est « maximal dissipative », $\operatorname{Re}(Lu, u) \geqq 0$, en suivant Phillips [4]]. Alors L^* et $A^* - c$ le sont aussi [*voir* [4]] et l'on démontre que $\operatorname{Re}(u, S'_0 u) \geqq c\|u\|^2$ et $\operatorname{Re}(S_0 u, u) \geqq c\|u\|^2$. Donc S_0 et S'_0 ont des inverses continus définis sur les ensembles (fermés) de valeurs $R(S_0)$ et $R(S'_0)$ respectivement; d'après [1] il existe un opérateur de Green généralisé pour (S_0, S'_0). En se servant du fait [*voir* [4]] que l'opérateur accrétif L_0 (resp. L) est maximal accrétif si et seulement si $R(L_0 + \lambda I) = F$ [resp. $R(L + \lambda I) = E$] pour tout $\lambda > 0$, on trouve que L_0 est maximal accrétif (de même $A_0 - c$ est maximal accrétif). On utilise ici la condition sur (e_i) (h_i) d'être des bases définissantes. Comme auparavant [*voir* [4]] L^*_0 et $A^*_0 - c$ sont maximaux accrétifs; alors $\operatorname{Re}(\hat{S}u, u) \geqq c\|u\|^2$ et $\operatorname{Re}(u, \check{S}u) \geqq c\|u\|^2$, et l'on a [*voir* [1]] :

Théorème 1. — *Si* L *et* $A - c$ *sont maximaux accrétifs, il existe un opérateur de Green généralisé* $\tilde{S}^{-1}$ [*pour* (T, T′)] *tel que* $S_0 \subset T \subset \tilde{S} \subset T'^* \subset S'^*_0$.

On voit d'emblée que T'^* est sûr; démontrons qu'il est biunivoque. Admettons que $T'^* u = 0$; alors notamment $(u, L^*_0 v) + (u, A^*_0 v) = 0$ pour tout $v \in D(\check{S})$. On pose

$$v = (L^*_0 + \lambda I)^{-1}(A^*_0 - \varepsilon I)^{-1} u, \qquad \lambda > 0, \qquad \varepsilon < c.$$

En remarquant que $(L_0 + \lambda I)^{-1}$ par exemple est continu, on démontre que $(L^*_0 + \lambda I)^{-1} A^*_0 \subset A^*_0 (L^*_0 + \lambda I)^{-1}$. Maintenant on pose

$$(A^*_0 - \varepsilon I)^{-1} u = x \qquad \text{et} \qquad (L^*_0 + \lambda I)^{-1} u = y;$$

alors si $\lambda = \varepsilon$, $0 < \varepsilon < c$, on a

$$(c - \varepsilon)\|x\|^2 + \lambda\|y\|^2 \leqq 0,$$

ce qui entraîne $u = 0$. Enfin on utilise le théorème du graphe fermé [*voir* [1] pour un énoncé approprié] pour arriver au

Théorème 2. — $\tilde{S} = T'^*$ *répond aux exigences du théorème* 1.

Remarque 1. — Il semble que les opérateurs ci-dessus dépendent des bases (e_i) (h_i); cette question sera étudiée ultérieurement.

Remarque 2. — A titre d'application on considère $F = L^2_\mu \otimes H$, A convenable, et $L = d/dt$ avec $D(L) = \{ u \in L^2_\mu ;\ u' \in L^2_\mu ;\ u(0) = 0 \}$ (u' dans $\mathcal{D}'$). On prend $d\mu = e^{-2\nu t}\, dt$, $0 \leqq t < \infty$; alors $\operatorname{Re}(Lu, u) = \nu \int_0^\infty |u|^2\, d\mu$ et $(L + \lambda I)\, u = f$ a une solution pour $f \in L^2_\mu$ quelconque.

(1) F. Browder, *Math. Ann.*, 138, 1959, p. 55-79.
(2) A. Grothendieck, *Amer. Math. Soc.*, Mémoire 16, 1955.
(3) J. L. Lions, *Équations différentielles opérationnelles*, Berlin, 1961.
(4) R. S. Phillips, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 90, 1959, p. 193-254.
(5) R. Schatten, *A theory of cross-spaces*, Princeton, 1950.
(6) F. Trèves, *J. Anal. Math.*, Jérusalem, 1959, p. 105-187.
(7) K. Vala, *Ann. Acad. Scient. Fennicae*, 267, 1959, p. 3-17.

MÉCANIQUE. — *Sur les oscillations quasi discontinues.* Note de M. **Nicolas Minorski**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans cette Note nous nous proposons de préciser la signification physique des points non analytiques qu'on rencontre dans la théorie des oscillations quand on emploie certaines idéalisations.

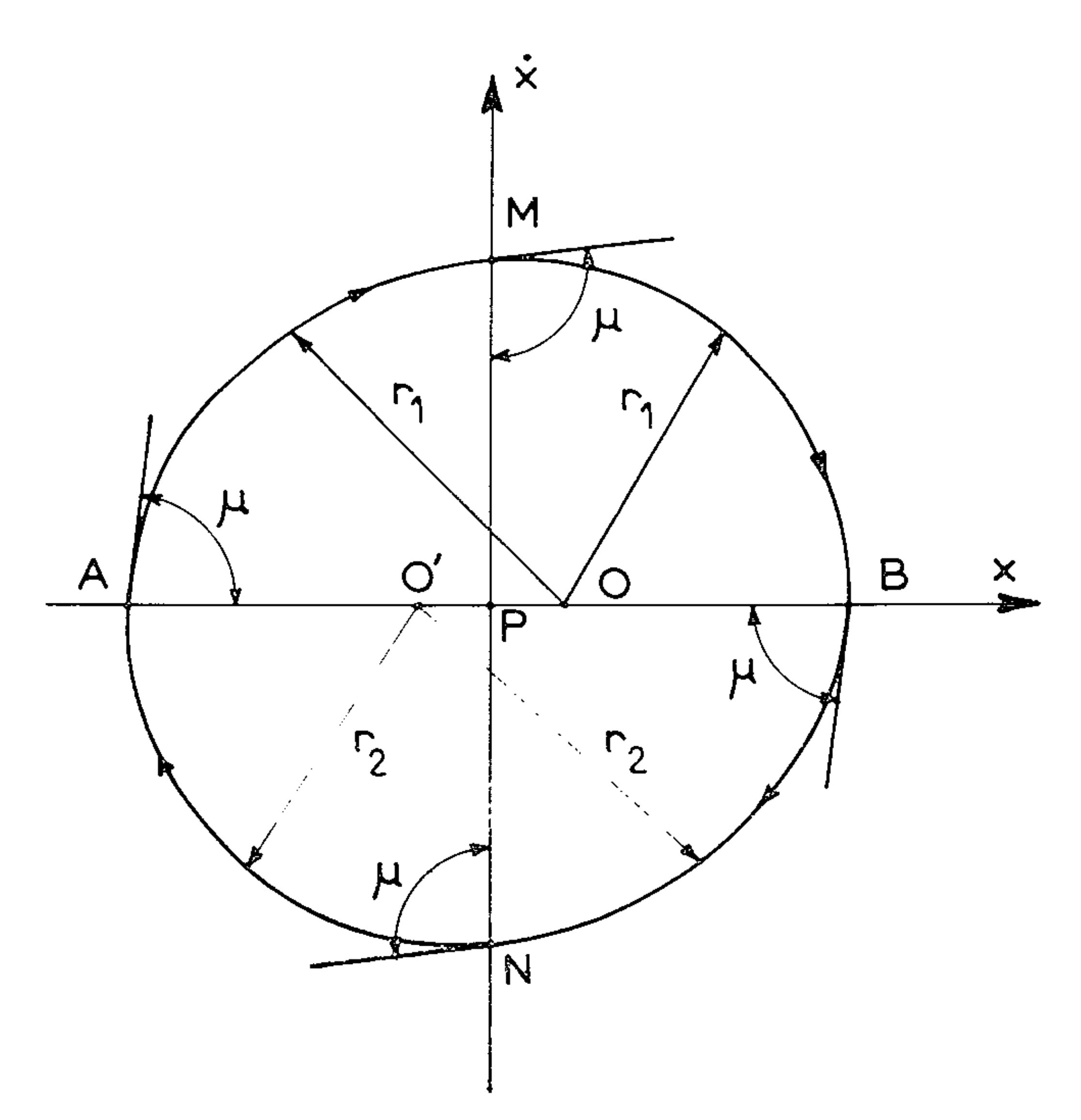
A titre d'exemple nous étudierons le phénomène théorique signalé par Andronov [1]. Étant donné deux équations différentielles (é. d.) simples

$$\text{(A)}\qquad \ddot{x} + 2h\dot{x} + \omega_0^2 x = \omega_0^2; \qquad \ddot{x} = 2h\dot{x} + \omega_0^2 x = 0; \qquad h > 0; \qquad h^2 < \omega_0^2;$$

supposons que la première é. d. régit le phénomène quand $\dot{x} > 0$ et la seconde, quand $\dot{x} < 0$. Chacune de ces é. d. représente une oscillation amortie; les trajectoires sont les spirales logarithmiques s'enroulant sur le foyer stable. Toutefois, quand les é. d. se succèdent de la façon indiquée, le régime périodique devient possible; on montre aisément que tout revient au déplacement quasi discontinu du foyer de O à O′ et *vice versa* quand les é. d. changent, soit au point B, soit au point A. En effet, partons du point A en suivant l'arc AMB; pour ce parcours la première é. d. est valable et le foyer est en O. Au point B la deuxième é. d. entre en jeu et le foyer se déplace discontinûment de O à O′. Dans le cas symétrique (PO = PO′; OA = OB) il est visible que les arcs supérieurs et inférieurs sont symétriques par rapport au centre P. Comme ces arcs appartiennent à la même spirale, il est clair que l'angle μ, que fait la tangente avec le rayon vecteur, est constant pour n'importe quel point y compris les points de jonctions A et B; ainsi, la tangente est continue partout. La non-analyticité de points A et B existe toutefois dans le deuxième ordre. En effet, pour ces spirales le rayon de courbure est $R = \sqrt{r^2 + r'^2}$ où $r' = dr/d\theta$; toutefois, pour des faibles amortissements (ce que nous supposerons) r' est petit vis-à-vis de r aux points A et B et l'on a approximativement $R \cong |r|$. Puisqu'un peu avant le point B, $r_1 = \text{OB}$ et, un peu après, $r_2 = \text{O'B}$, il est clair que le rayon de courbure varie discontinûment au point B. Il est à noter que dans le plan de phase $r = \sqrt{x^2 + \dot{x}^2}$, à un facteur constant près, représente numériquement la racine carrée de l'énergie totale E emmagasinée dans l'oscillation.

Pour l'axe des x cette énergie est purement potentielle. On voit ainsi que, si l'affixe doit suivre la courbe fermée de ce genre, il faut qu'au point B le système reçoive un accroissement d'énergie potentielle $\Delta E = \overline{\text{O'B}}^2 - \overline{\text{OB}}^2$. Si cette condition est remplie, l'affixe suivra la courbe fermée ainsi constituée et le phénomène sera périodique puisque la restitution impulsive de l'énergie aux points non analytiques et les pertes de

l'énergie par dissipation sur les arcs analytiques finiront par se compenser quand le régime stationnaire sera atteint. On note une analogie entre ce phénomène et celui d'une horloge. Dans les deux cas la dissipation de l'énergie est continue et l'apport est impulsif; dans le cas de l'horloge cet apport d'énergie provient du mécanisme d'échappement; ici il faut le fournir aussi. Pour communiquer ΔE aux points A et B on peut procéder de deux façons différentes. Si le système est mécanique, ce sont les variations de liaisons qui introduisent des quantités d'énergie potentielle pour ajuster la fermeture de la courbe AMBNA. Pour les systèmes électriques



l'axe des x devient l'axe des u (tension aux bornes du condensateur C) et l'axe des $\dot{x}$ devient celui de i (courant dans l'inductance L). Comme le procédé est connu [2], il suffit d'en donner le principe. Si l'on veut communiquer une quantité ΔE au système quand l'affixe passe par le point B, on réduira brusquement la capacité de la valeur $C_0 + \Delta C$ à la valeur C_0 en fournissant ainsi du travail extérieur contre les forces électrostatiques du condensateur; on rétablira la capacité de C_0 à $C_0 + \Delta C$ un quart de la période plus tard sans aucun travail puisque l'énergie est purement cinétique et le condensateur est déchargé en ce moment. Il va sans dire que ce procédé peut être employé pour l'axe des $\dot{x}$ mais alors il faut faire varier L de la façon indiquée. Remarquons qu'en réalité c'est le phénomène oscillatoire qui s'ajuste à ces variations de paramètres.

En résumé : ces phénomènes impulsifs se ramènent à un genre d'équation de Mathieu impulsive

(B) $$\ddot{x} + b\dot{x} + |1 + f(x)\cos 2t|\, x = 0,$$

dans laquelle, au lieu d'une fonction analytique $f(x)$ cos 2 t, apparaît la fonction (cos 2 t/| cos 2 t |) U (t), U (t) étant *la fonction unité* dans le sens opératoire ([3]), ce qui donne une succession des impulsions équidistantes de la double fréquence.

([1]) A. ANDRONOV et S. CHAIKIN, *Théorie des oscillations*, Moscou, 1937.

([2]) L. MANDELSTAM et N. PAPALEXI, *J. Techn. Phys.*, U. R. S. S., 1934.

([3]) B. VAN DER POL et H. BREMMER, *Operational Calculus*, Cambridge University Press, 1955.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur l'emploi systématique des sondes ioniques au tube à choc.* Note de MM. **Raymond Brun**, **Yves-Marie Grellier** et **Charles Chartier**, transmise par M. Henri Villat.

Les sondes ioniques ont été jusqu'à présent utilisées presque uniquement comme détectrices d'ondes de choc suffisamment fortes pour créer une ionisation naturelle dans le gaz testé [1]. Le but de la présente Note est d'étendre leur emploi aux cas d'ondes d'intensité moyenne ($3 < M_s < 6$) dans un tube à choc où la pression initiale est maintenue à une valeur assez basse ($0,1 < p_0 < 10$ mm Hg) et où le gaz utilisé possède un potentiel d'ionisation relativement élevé.

Le principe de la mesure est le suivant (*fig.* 1) :

Chaque sonde est constituée d'un demi-cylindre creux en métal inoxydable traversé par un fil de platine coaxial; l'axe du fil est dans le plan de la paroi et perpendiculaire à la direction de l'écoulement. Une tension négative, de 600 à 1200 V, est appliquée entre les deux électrodes par l'intermédiaire d'un condensateur variable C, le potentiel du demi-cylindre étant voisin de celui du tube, c'est-à-dire de la masse; cette tension doit être inférieure à la tension de décharge luminescente normale de la sonde pour la pression initiale considérée, mais suffisante pour provoquer cette décharge lors de la remontée de pression en aval du choc. D'autre part, le retard à l'amorçage (constante de temps de la sonde) doit être évidemment le plus faible possible; aussi la pression initiale doit être telle qu'elle permette une décharge luminescente permanente entre le fil et les parois du tube de sorte qu'il se crée au voisinage de celui-ci une ionisation préalable, suffisante pour ramener la constante de temps propre de la sonde de 1 à 3 μs dans les conditions normales d'utilisation précisées sur la figure 2. Pour une distance fil-cylindre donnée, d, la sonde s'amorcera pour une certaine plage de pression, donc de nombres de Mach du choc. Deux séries de sondes ont été ainsi étalonnées et expérimentées de manière à couvrir la zone considérée plus haut dans un tube à choc de section carrée de 140 mm de côté : la figure 2 indique le domaine de fonctionnement correct de ces deux séries. Pour les sondes n° 1, $d = 1,75$ mm, pour les sondes n° 2, $d = 0,75$ mm.

La limite inférieure d'emploi indiquée sur les figures est imposée par les dimensions latérales du tube qui déterminent la zone de pression où peut exister l'ionisation préalable. La pression limite supérieure est légèrement inférieure à la pression d'amorçage.

La valeur de la haute tension n'est pas critique dans les limites indiquées précédemment. La valeur de C a, par contre, une grande influence sur l'amplitude et la raideur de front de l'impulsion, le signal étant d'autant plus bref et moins intense que C est plus faible. D'une façon générale, les

sondes sont simples, fidèles, d'un emploi commode et insensibles aux vibrations.

Les signaux recueillis sur deux sondes identiques sont, après normalisation, utilisés pour mesurer la vitesse de l'onde de choc et servent de

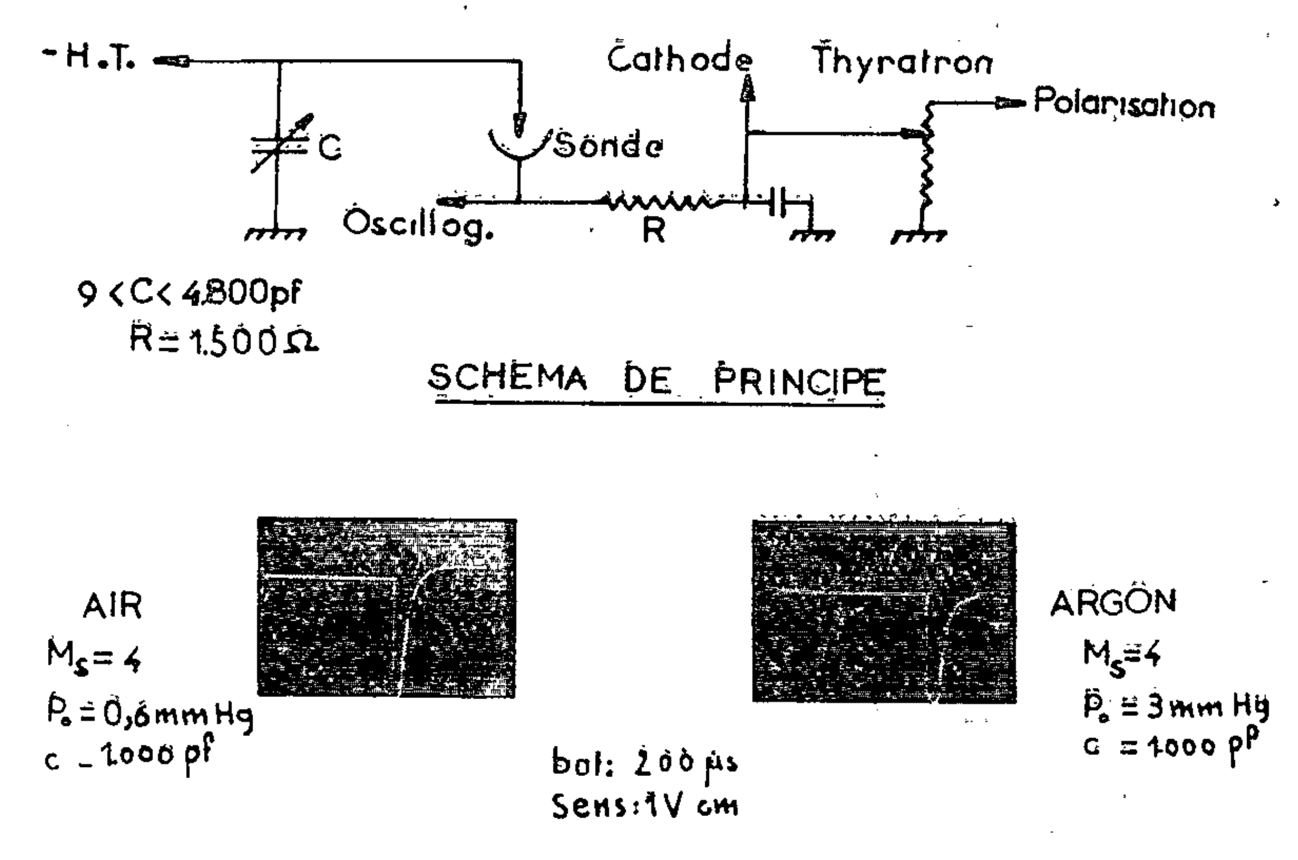


Fig. 1.

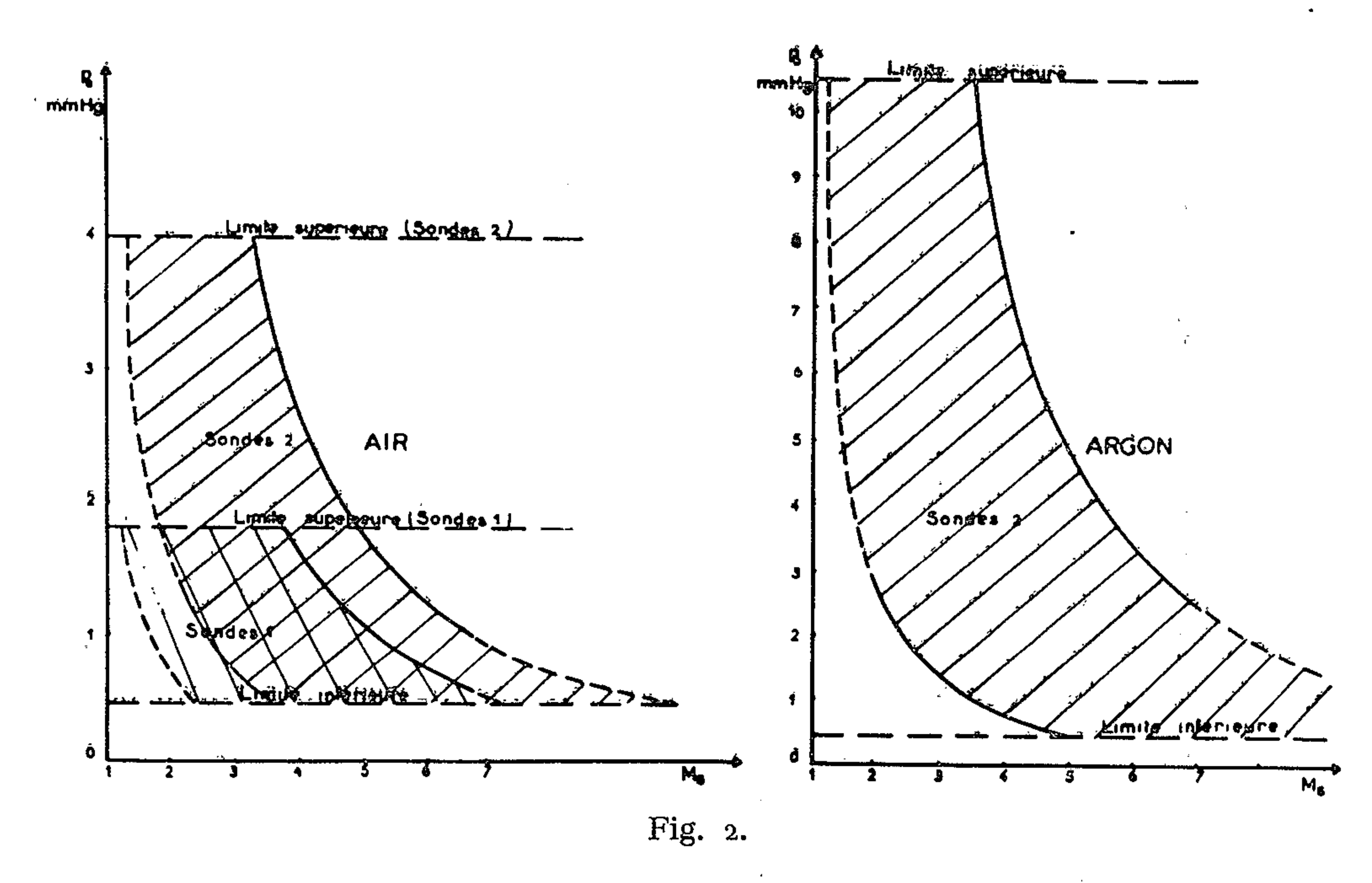


Fig. 2.

dispositif de synchronisation pour le déclenchement d'éclairs destinés à la visualisation. La précision des mesures, contrôlée par photographie strioscopique du choc, soit sur instantané (durée d'éclair : 1 μs), soit au tambour tournant (vitesse de rotation : 36 000 t/mn) a été trouvée supérieure

à 1 % : toute valeur suspecte, lue au compteur, révèle toujours une irrégularité dans l'écoulement, due généralement à un éclatement défectueux des membranes.

Des mesures de l'atténuation du choc dans un tube de 8 m de longueur et de section 140 × 140 mm ont été ainsi réalisées pour $3 < M_s < 6$ et rejoignent des résultats antérieurs ([2]).

D'autre part, la mesure oscillographique de la fréquence de récurrence des impulsions dues à la décharge du condensateur C, dont on règle dans ce cas la capacité à une valeur très faible, à travers la sonde pendant le passage de l'écoulement quasi-uniforme, doit permettre, après un étalonnage préalable, la détermination de la pression dans cet écoulement.

([1]) A. FERRI, *Fundamental Data obtained from shock-tube experiments* (*Agardograph* n° 41, Pergamon Press, 1961) (réf. cit.).

([2]) R. J. EMRICH et C. W. CURTIS, *J. Appl. Phys.*, 24, n° 3, 1953, p. 360.

AUTOMATIQUE. — *Sur la réponse transitoire à un échelon de courant d'un filtre à inductance d'entrée alimenté par des redresseurs controlés.* Note (*) de MM. **Yves Sevely**, **Pierre Thierry** et **Pierre Vidal**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs établissent le schéma équivalent d'une cellule constituée par des redresseurs contrôlés et un filtre à inductance d'entrée et déterminent par utilisation de la transformée en z modifiée, la réponse transitoire à un échelon de courant.

La chute maximale de la tension de sortie en réponse à un échelon de courant kI_0 sera obtenue lorsque, l'ordre de commande des redresseurs contrôlés étant passé [instant $(\pi - \varphi_1)/\omega$, *fig.* 1], l'échelon de courant est appliqué.

I_0 est le courant continu moyen en conduction critique pour $\operatorname{tg} L\omega/R = \infty$, φ_0 l'angle de calage des thyratrons débitant I_0 sous la tension V_{S0}.

Le condensateur de sortie du filtre chargé à la tension V_{S1} correspondant, en régime permanent, au débit kI_0, se décharge jusqu'à l'instant $(\pi + \varphi_0)/\omega$ qui sera pris comme origine des temps.

A cet instant le passage à la conduction permanente provoque la fermeture du circuit R, L en parallèle sur le condensateur C (*fig.* 2 *b*).

Dans une Note précédente [1] il a été montré qu'en régime établi de conduction permanente, le courant instantané dans le filtre peut être considéré entre les instants $nT/2$ et $(n+1)T/2$ comme la somme du courant critique i_c (*fig.* 2 *d*) et d'une impulsion de Dirac d'amplitude B (*fig.* 2 *e*). Cependant entre 0 et T/2 seule l'amplitude A est à considérer (*fig.* 2 *c*).

Posons

$$\omega_n^2 = \frac{1}{LC} \qquad \text{et} \qquad \operatorname{tg}\psi = \frac{\omega}{2\zeta\omega_n}.$$

Dans le cas le plus défavorable du filtre oscillatoire ($\zeta < 1$), nous avons :

A l'instant 0 :

$$\frac{\Delta V_S}{V} = -\frac{4k}{\pi\sqrt{\pi^2+4}}(\varphi_0 + \varphi_2)\frac{\omega_n^2}{\omega^2},$$

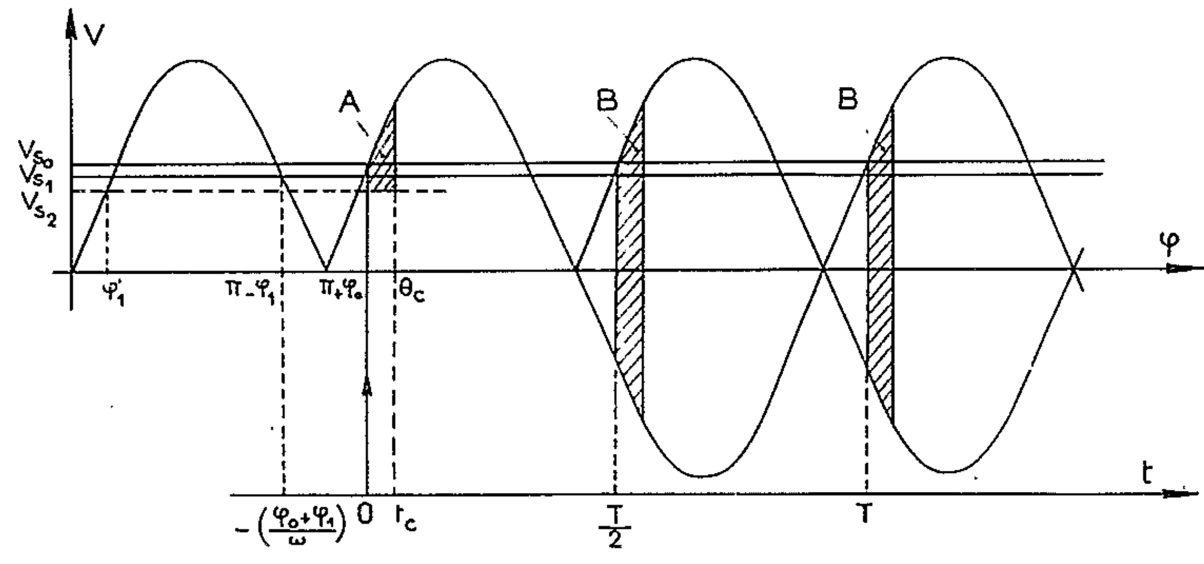


Fig. 1.

A l'instant $t = (n+m)\,\mathrm{T}/2$, n entier $\geqq 0$, $0 \leqq m \leqq 1$, on obtient l'expression de la sortie par inversion de la transformée en z modifiée :

$$\frac{\Delta \mathrm{V_S}}{\mathrm{V}} = \frac{n \cos\psi}{2\zeta\omega}\,\omega_n \left[2\cos(\theta_e - \psi) + \frac{\sin\varphi'_1}{\cos\psi}\left(-\pi - 2\,\mathrm{tg}\,\psi\, \frac{e^{-\frac{\pi}{\mathrm{tg}\,\psi}} - 1}{e^{-\frac{\pi}{\mathrm{tg}\,\psi}} + 1} \right) \right] - \frac{4k(\varphi_0 + \varphi_1)}{\pi\sqrt{\pi^2 + 4}}\,\frac{\omega_n^2}{\omega^2}$$

$$+ \frac{\cos\varphi_0 - \cos\theta_e - \sin\varphi'_1\,(\theta_e - \varphi_0)}{\dfrac{\omega\sqrt{1-\zeta^2}}{\omega_n}}\, e^{-\frac{\pi(n+m)}{2\,\mathrm{tg}\,\psi}} \sin\left(\frac{\omega_n}{\omega}\pi(n + m\sqrt{1-\zeta^2}\right)$$

$$- \frac{4k}{\pi\sqrt{\pi^2+4}}\,\frac{1}{\mathrm{tg}\,\psi}\left[1 + \frac{e^{-\frac{\pi(n+m)}{2\,\mathrm{tg}\,\psi}}}{\sqrt{1-\zeta^2}} \sin\left(\frac{\omega_n}{\omega}\pi(m+n)\sqrt{1-\zeta^2} + \mathrm{arc\,tg}\,\frac{\sqrt{1-\zeta^2}}{\zeta} \right) \right]$$

$$- \frac{4k}{\pi\sqrt{\pi^2+4}}\,\frac{\omega_n}{\omega}\,\frac{e^{-\frac{\pi(n+m)}{2\,\mathrm{tg}\,\psi}}}{\sqrt{1-\zeta^2}} \sin\left(\frac{\omega_n}{\omega}\pi(n+m)\sqrt{1-\zeta^2}\right) + \frac{2(\cos\varphi_0 - \cos\theta_e)}{\sqrt{1-\zeta^2}}\,\frac{\omega_n}{\omega}\, e^{-\frac{\pi m}{2\,\mathrm{tg}\,\psi}}$$

$$\times \frac{e^{-\frac{\pi}{2\,\mathrm{tg}\,\psi}} \sin\left(\frac{\omega_n}{\omega}\pi(1-m)\sqrt{1-\zeta^2}\right) + \sin\left(\frac{\omega_n}{\omega}\pi m\sqrt{1-\zeta^2}\right)}{1 + e^{-\frac{\pi}{\mathrm{tg}\,\psi}} - 2\,e^{-\frac{\pi}{2\,\mathrm{tg}\,\psi}} \cos\left(\frac{\omega_n}{\omega}\pi\sqrt{1-\zeta^2}\right)}$$

$$+ \frac{2(\cos\varphi_0 - \cos\theta_e)}{\sqrt{1-\zeta^2}}\,\frac{\omega_n}{\omega}\, e^{-\frac{\pi(m-n)}{2\,\mathrm{tg}\,\psi}}$$

$$\times \frac{\sin\left[\dfrac{\omega_n}{\omega}\pi(n+m)\sqrt{1-\zeta^2} - \mathrm{arc\,tg}\, \dfrac{\sin\left(\dfrac{\omega_n \pi\sqrt{1-\zeta^2}}{\omega}\right)}{\cos\left(\dfrac{\omega_n\pi\sqrt{1-\zeta^2}}{\omega}\right) - e^{-\frac{\pi}{2\,\mathrm{tg}\,\psi}}} \right]}{\left[1 + e^{-\frac{\pi}{\mathrm{tg}\,\psi}} - 2\,e^{-\frac{\pi}{2\,\mathrm{tg}\,\psi}} \cos\left(\dfrac{\omega_n\pi\sqrt{1-\zeta^2}}{\omega}\right) \right]^{\frac{1}{2}}}$$

$$- \frac{\cos\psi}{2\zeta}\,\frac{\omega_n}{\omega}\left[-\cos(m\pi + \theta_e - \psi) + \frac{\sin\varphi'_1}{\cos\psi}\left(-m\pi - \frac{2\,\mathrm{tg}\,\psi\, e^{-\frac{m\pi}{\mathrm{tg}\,\psi}}}{1 + e^{-\frac{\pi}{\mathrm{tg}\,\psi}}} \right) \right.$$
$$\left. + \cos(\theta_e - \psi) + \frac{\sin\varphi'_1}{\cos\psi}\,\frac{2\,\mathrm{tg}\,\psi}{1 + e^{-\frac{\pi}{\mathrm{tg}\,\psi}}} \right].$$

L'utilisation de la transformée en z modifiée suppose que les impulsions sont de largeur négligeable : cette hypothèse simplificatrice est accep-

— 2a — — 2b — — 2c — — 2d — — 2e —

Fig. 2.

table. La figure 3 indique la forme des réponses transitoires pour tg (Lω/R) = 10, ω_n = 25, 50, 100 et k = 1, 2, 3, 4 (courbes tracées sur calculatrice numérique). Les chutes de tension sont évidemment d'autant plus importantes pour tg ψ et L donnés que C' est faible, donc ω_n grand et ζ petit.

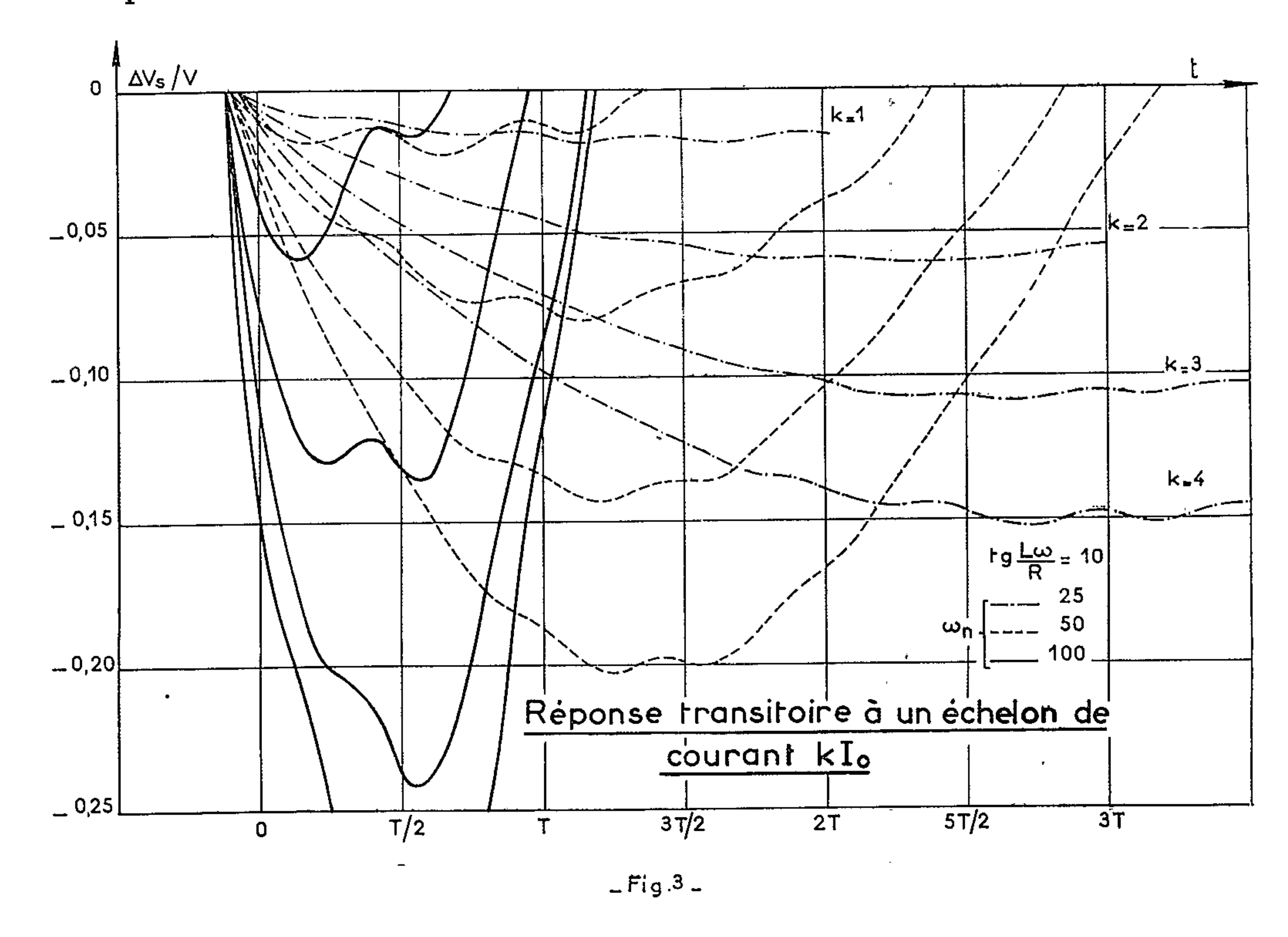


Fig.3

Les calculs effectués dans le cas de filtre non oscillatoire présentent en pratique moins d'intérêt, les chutes de tension étant beaucoup moins importantes.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

([1]) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1920.

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse*, 2, *rue des Écoles*.)

ASTROPHYSIQUE. — *Détermination de magnitudes absolues par la méthode d'Öhman.* Note de Mlle **Nicole Martin**, présentée par M. André Danjon.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré comment, à partir de la méthode d'Öhman, on pouvait établir une relation entre les coefficients $(H_\gamma + H_\delta)/2$ et les types spectraux des étoiles considérées. Nous cherchons maintenant à préciser la relation qui existe entre $(H_\gamma + H_\delta)/2$ et la magnitude absolue de ces étoiles.

Cinquante étoiles ont été étudiées. Les clichés ont été pris aux prismes-objectifs de l'Observatoire de Haute Provence et étalonnés avec un photomètre mis au point par D. Barbier [2]. Ils ont été mesurés à l'Observatoire de Marseille, suivant la méthode précédemment décrite.

Les étoiles choisies sont les suivantes :

1° Des étoiles brillantes relevées dans le catalogue de parallaxes stellaires de Yale; les points correspondants sont indiqués sur le graphique par des cercles noircis.

2° Des étoiles des amas *h* et χ *Persei*. D'après les derniers travaux [3], le module de distance de ces amas est 11,8. D'où les valeurs admises. Nous les indiquons par une croix sur le graphique.

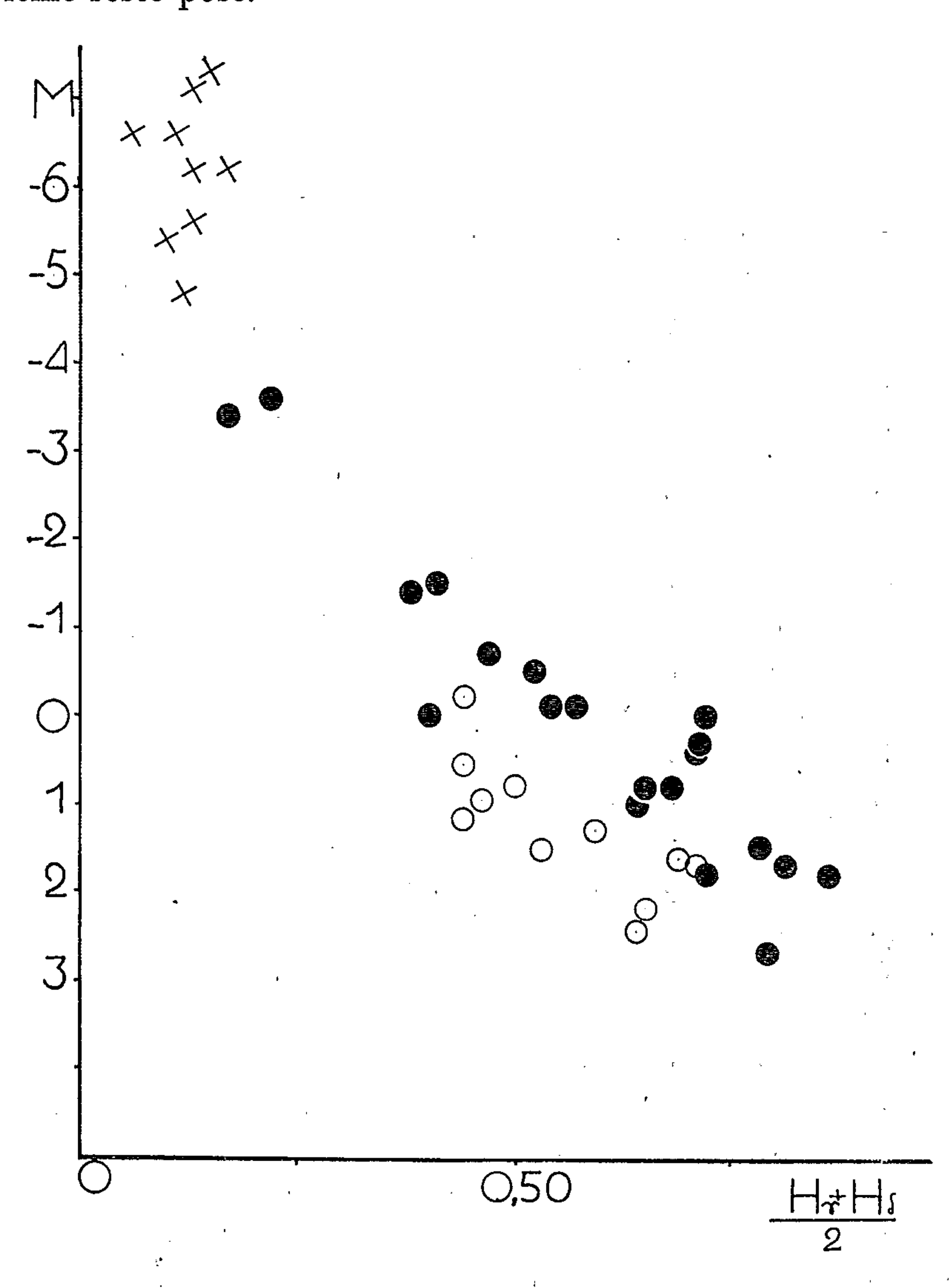
3° Enfin, des étoiles des Pléiades, représentées par des cercles. D'après la théorie de l'évolution stellaire, R. I. Mitchell et H. L. Johnson [4] attribuent à cet amas un module de distance de 5,52, valeur confirmée par D. N. Limber [5] qui donne 5,65 pour le module de distance apparent. Nous avions pour chacune de ces étoiles des magnitudes absolues de W. W. Morgan et H. L. Johnson [6] basées sur un module de distance de 5,9, nous les corrigeons en fonction de cette nouvelle valeur 5,65.

Nous voyons que si nous ne tenons pas compte des étoiles des Pléiades, nos points se placent sur une courbe bien définie. Mais les points correspondants aux Pléiades sont systématiquement en dehors de cette courbe, à une distance de 1,2 magnitude environ.

Il ne s'agit pas d'une erreur systématique de notre part, car, si nous dépouillons de la même façon les mesures de M. K. Vainu Bappu [7] qui cherche la relation existant entre les magnitudes absolues et les coefficients d'absorption de H_γ déterminés photoélectriquement, nous constatons le même effet.

Devons-nous penser que la distance des Pléiades est fausse ? un module de distance 5,5 nous donne une distance de 127 parsecs, tandis qu'un module de distance de 6,6, plus proche d'ailleurs de la valeur anciennement admise, et toujours admise par W. W. Morgan, nous donne une distance de 225 parsecs, ce qui ne paraît pas possible.

S'agirait-il plutôt d'étoiles particulières, dont les raies seraient beaucoup plus fines que les raies des étoiles de même magnitude absolue ? Le problème reste posé.



(¹) N. MARTIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1776.

(²) D. BARBIER, *Publ. O. H. P.*, série A, 1944, p. 7.

(³) H. L. JOHNSON et W. A. HILTNER, *Ap. J.*, 123, 1957, p. 271; W. P. BIDELMAN, *Ap. J.*, 98, 1943, p. 61.

(⁴) H. L. JOHNSON et R. I. MITCHELL, *Ap. J.*, 125, 1957, p. 414; 128, 1958-1959, p. 31.

(⁵) D. N. LIMBER, *Ap. J.*, 135, p. 16.

(⁶) H. L. JOHNSON et W. W. MORGAN, *Ap. J.*, 117, 1953, p. 330.

(⁷) M. K. VAINU BAPPU, *M. N.*, 123, nº 6, 1962, p. 521.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un système d'équations intégro-différentielles du champ électromagnétique dans des milieux excités et au repos.* Note de M. **Serge Vasilach**, transmise par M. Henri Villat.

1. Considérons un milieu $\Omega \subset R^3$ de constante diélectrique ε, de perméabilité magnétique μ, de densité de courant électrique $j(x, y, z, t)$, de densité de charge électrique de volume $\rho(x, y, z, t)$ et de charge électrique superficielle $h(x, y, z, t)$. On suppose que le milieu Ω est formé de plusieurs corps en contact les uns avec les autres par leurs surfaces de séparation.

Soient : $\vec{B}$, induction magnétique; $\vec{D}$, induction électrique; $\vec{P}$, polarisation électrique; $\vec{\mathfrak{M}}$, aimantation temporaire; σ, susceptibilité électrique; χ, susceptibilité magnétique; div, divergence volumique; $\eth$iv, divergence superficielle; $(\vec{.})\times(\vec{.})$, produit vectoriel; $(\vec{.}).(\vec{.})$, produit scalaire.

Le champ $(\vec{E}, \vec{H})$ vérifie les équations

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{1}{c}\dfrac{\partial\vec{D}}{\partial t} - \operatorname{rot}\vec{H} = -4\pi\vec{j}(x, y, z, t); & \operatorname{div}\vec{B} = 0; \qquad \eth\mathrm{iv}\,\vec{B} = 0; \\ \dfrac{1}{c}\dfrac{\partial\vec{B}}{\partial t} + \operatorname{rot}\vec{E} = 0; & \operatorname{div}\vec{D} = 4\pi\rho; \qquad \eth\mathrm{iv}\,\vec{D} = 4\pi h, \end{cases}$$

où

$$(2)\qquad \vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = (1 + 4\pi\sigma)\vec{E} = \varepsilon\vec{E}; \qquad \vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{\mathfrak{M}} = (1 + 4\pi\chi)\vec{H} = \mu\vec{H}.$$

Des (1) et (2) on tire

$$(3)\qquad \begin{cases} \dfrac{1}{c}\dfrac{\partial\vec{E}}{\partial t} - \operatorname{rot}\vec{H} = -\dfrac{4\pi}{c}\vec{I} = -\dfrac{4\pi}{c}\left(\vec{j} + \sigma\dfrac{\partial\vec{E}}{\partial t}\right); \\ \operatorname{div}\vec{H} = -4\pi\operatorname{div}(\chi\vec{H}) = 4\pi\delta; \qquad \eth\mathrm{iv}\,\vec{H} = -4\pi\,\eth\mathrm{iv}(\chi\vec{H}); \\ \dfrac{1}{c}\dfrac{\partial\vec{H}}{\partial t} + \operatorname{rot}\vec{E} = -\dfrac{4\pi}{c}\vec{J} = -\dfrac{4\pi}{c}\chi\dfrac{\partial\vec{H}}{\partial t}; \\ \operatorname{div}\vec{E} = 4\pi(\rho - \operatorname{div}(\sigma\vec{E})); \qquad \eth\mathrm{iv}\,\vec{E} = 4\pi(h - \eth\mathrm{iv}(\sigma\vec{E})), \end{cases}$$

où $\vec{I}$, densité de courant total; $\vec{J}$, densité de « courant magnétique fictif ». Les (3) nous donnent

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div}\vec{j} = 0; \qquad \frac{\partial\delta}{\partial t} + \operatorname{div}\vec{J} = 0.$$

2. Soient $\vec{A}$, V les potentiels et $\vec{A}'$, V' les antipotentiels vecteurs et scalaires, tels que

$$(4)\qquad \vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} - \overrightarrow{\operatorname{grad}}\,V - \operatorname{rot}\vec{A}'; \qquad \vec{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}'}{\partial t} + \overrightarrow{\operatorname{grad}}\,V' + \operatorname{rot}\vec{A};$$

si

(5) $$\frac{1}{c}\frac{\partial V}{\partial t} + \operatorname{div}\vec{A} = 0; \qquad \frac{1}{c}\frac{\partial V'}{\partial t} + \operatorname{div}A' = 0,$$

alors (3), (4), (5) nous donnent, pour $\vec{A}$ et $\vec{A}'$, les équations

(6) $$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} - \Delta\vec{A} = \frac{4\pi}{c}\vec{I}; \qquad \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{A}'}{\partial t^2} - \Delta A' = -\frac{4\pi}{c}\vec{\mathfrak{I}},$$

dont les solutions sont données par les potentiels retardés

(7) $$\vec{A}(M, t) = \frac{1}{c}\int \frac{I\left(Q, t - \frac{r}{c}\right)}{r} dQ; \qquad \vec{A}'(M, t) = \int \frac{-\vec{\mathfrak{I}}\left(Q, t - \frac{r}{c}\right)}{r} dQ,$$

M (resp. Q) étant le point potentié (resp. potentiant) de coordonnées (x, y, z) (resp. ξ, η, ζ);

$$dQ = d\xi\, d\eta\, d\zeta; \qquad r^2 = (x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2.$$

On trouve de même pour V et V', les équations

(8) $$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} - \Delta V = 4\pi\left(\rho - \operatorname{div}\left(\sigma\vec{E}\right)\right); \qquad \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 V'}{\partial t^2} - \Delta V' = -4\pi \operatorname{div}\left(\chi\vec{H}\right),$$

qui ont pour solutions

(9) $$\begin{cases} V = \displaystyle\int \frac{\rho\left(Q, t - \frac{r}{c}\right) - \operatorname{div}\left[\sigma(Q)\, E\left(Q, t - \frac{r}{c}\right)\right]}{r} dQ; \\ V' = \displaystyle\int - \frac{\operatorname{div}\left[\chi(Q)\vec{H}\left(Q, t - \frac{r}{c}\right)\right]}{r} dQ. \end{cases}$$

Si l'on tient compte des charges superficielles magnétiques et électriques ayant respectivement les densités

$$\frac{\delta\mathrm{iv}\, H}{4\pi} = -\delta\mathrm{iv}(\chi H); \qquad \frac{\delta\mathrm{iv}\, \vec{E}}{4\pi} = h - \delta\mathrm{iv}\left(\sigma\vec{E}\right),$$

il faut ajouter aux potentiels V et V' les potentiels V_Σ et V'_Σ dus à ces charges, c'est-à-dire

(10) $$\begin{cases} V_\Sigma = \displaystyle\int_\Sigma \frac{h(Q, u) - \delta\mathrm{iv}\left[\sigma(Q)\vec{E}(Q, u)\right]}{r} d\Sigma_Q; \\ V'_\Sigma = \displaystyle\int_\Sigma - \frac{\delta\mathrm{iv}\left[\chi(Q)\vec{H}(Q, u)\right]}{r} d\Sigma_Q, \end{cases}$$

Σ étant la surface de séparation des corps du milieu Ω, portant les charges superficielles électriques et magnétiques.

Compte tenu de (7), (9) et (10), les relations (4) nous donnent pour $\left(\vec{E}, \vec{H}\right)$

un système d'équations qui, à la suite de diverses transformations, nous fait aboutir au système suivant :

$$(12)\quad \left\{\begin{aligned}
\vec{\mathrm{E}}(\mathrm{M}, t) = &-\frac{1}{c^2}\int_{\varpi}\frac{\partial\vec{j}(\mathrm{Q}, u)}{\partial u}\,d\mathrm{Q} - \int_{\Omega_?}\left[\rho(\mathrm{Q}, u) + \frac{r}{c}\rho'_u(\mathrm{Q}, u)\right]\frac{\vec{r}}{r^3}\,d\mathrm{Q}\\
&-\int_{\Sigma}\overrightarrow{\underset{\mathrm{M}}{\mathrm{grad}}}\,\frac{h(\mathrm{Q}, u)}{r}\,d\Sigma_{\mathrm{Q}}\\
&+\overrightarrow{\underset{\mathrm{M}}{\mathrm{grad}}}\left[\underset{\mathrm{Q}}{\mathrm{div}}\,\vec{\mathrm{E}}(\mathrm{Q}, u) - \frac{\partial\vec{\mathrm{E}}(\mathrm{Q}, u)}{\partial u}\,\frac{\vec{r}}{r^2} + \frac{1}{\sigma(\mathrm{Q})}\overrightarrow{\underset{\mathrm{Q}}{\mathrm{grad}}}\,\sigma(\mathrm{Q})\,\frac{\vec{\mathrm{E}}(\mathrm{Q}, u)}{r}\right]\sigma(\mathrm{Q})\,d\mathrm{Q}\\
&+\frac{1}{c}\int\left\{\left[\frac{\partial^2\vec{\mathrm{H}}(\mathrm{Q}, u)}{\partial u^2} - \frac{1}{r}\,\frac{\partial\vec{\mathrm{H}}(\mathrm{Q}, u)}{\partial u}\right]\frac{\vec{r}}{r^2}\right\}\chi(\mathrm{Q})\,d\mathrm{Q}\\
&-\frac{1}{c^2}\int\sigma(\mathrm{Q})\,\frac{\partial^2\vec{\mathrm{E}}(\mathrm{Q}, u)}{\partial u}\,\frac{d\mathrm{Q}}{r} + \int_{\Sigma}\underset{\mathrm{M}}{\mathrm{grad}}\left(\frac{\partial\mathrm{iv}\left[\sigma(\mathrm{Q})\,\vec{\mathrm{E}}(\mathrm{Q}, u)\right]}{r}\right)d\mathrm{Q};\\
\vec{\mathrm{H}}(\mathrm{M}, t) = &-\frac{1}{c}\int_{\varpi}\left[\vec{j}'_u(\mathrm{Q}, u) + \frac{\vec{j}(\mathrm{Q}, u)}{r}\right]\times\frac{\vec{r}}{r^2}\,d\mathrm{Q}\\
&-\int\overrightarrow{\underset{\mathrm{M}}{\mathrm{grad}}}\left[\underset{\mathrm{Q}}{\mathrm{div}}\,\vec{\mathrm{H}}(\mathrm{Q}, u) - \frac{\partial\vec{\mathrm{H}}(\mathrm{Q}, u)}{\partial u}\,\frac{\vec{r}}{r^2} + \frac{1}{\chi(\mathrm{Q})}\overrightarrow{\underset{\mathrm{Q}}{\mathrm{grad}}}\,\chi(\mathrm{Q})\,\frac{\vec{\mathrm{H}}(\mathrm{Q}, u)}{r}\right]\chi(\mathrm{Q})\,d\mathrm{Q}\\
&-\frac{1}{c^2}\int\chi(\mathrm{Q})\,\frac{\partial^2\vec{\mathrm{H}}(\mathrm{Q}, u)}{\partial u^2}\,\frac{d\mathrm{Q}}{r}\\
&-\int\left\{\left[\frac{\partial^2\vec{\mathrm{E}}(u, \mathrm{Q})}{\partial u^2} - \frac{1}{r}\,\frac{\partial\vec{\mathrm{E}}(\mathrm{Q}, u)}{\partial u}\right]\frac{\vec{r}}{r^2}\right\}\sigma(\mathrm{Q})\,d\mathrm{Q}\\
&-\int_{\Sigma}\overrightarrow{\underset{\mathrm{M}}{\mathrm{grad}}}\left(\frac{\underset{\mathrm{Q}}{\partial\mathrm{iv}}\left[\chi(\mathrm{Q})\,\vec{\mathrm{H}}(\mathrm{Q}, u)\right]}{r}\right)d\Sigma_{\mathrm{Q}}.
\end{aligned}\right.$$

Pour $j(x, y, z, t) = 0$; $\rho(x, y, z) = 0$: $h(x, y, z) = 0$, on obtient les équations du champ $(\vec{\mathrm{E}}, \vec{\mathrm{H}})$ dans les milieux non excités. Les équations (12) sont de la forme

$$(13)\quad \left\{\begin{aligned}
\vec{\mathrm{E}}(\mathrm{M}, t) &= f(\mathrm{M}, t) + \int_{\Omega}\mathrm{A}_1\vec{\mathrm{E}}(\mathrm{Q}, u)\,d\mathrm{Q} + \int_{\Omega}\mathrm{B}_1\vec{\mathrm{H}}(\mathrm{Q}, u)\,d\mathrm{Q} + \int_{\Sigma}\mathrm{C}_1\vec{\mathrm{E}}(\mathrm{Q}, u)\,d\Sigma_{\mathrm{Q}},\\
\vec{\mathrm{H}}(\mathrm{M}, t) &= g(\mathrm{M}, t) + \int_{\Omega}\mathrm{A}_2\vec{\mathrm{E}}(\mathrm{Q}, u)\,d\mathrm{Q} + \int_{\Omega}\mathrm{B}_2\vec{\mathrm{H}}(\mathrm{Q}, u)\,d\mathrm{Q} + \int_{\Sigma}\mathrm{C}_2\vec{\mathrm{H}}(\mathrm{Q}, u)\,d\Sigma_{\mathrm{Q}},
\end{aligned}\right.$$

où f et g sont des fonctions connues et A_i, B_i, C_i $(i = 1, 2)$, des opérateurs qui seront explicités dans le Mémoire détaillé.

On peut résoudre le système (13) par approximations successives, en prenant pour premières approximations

$$(16)\quad \left\{\begin{aligned}
\vec{\mathrm{E}}_0(\mathrm{M}, t) = f(\mathrm{M}, t) = &-\frac{1}{c^2}\int_{\varpi}\frac{\partial\vec{j}(\mathrm{Q}, u)}{\partial u}\,d\mathrm{Q}\\
&-\int_{\Omega_?}\left[\rho(\mathrm{Q}, u) + \frac{r}{c}\rho'_u(\mathrm{Q}, u)\right]\frac{\vec{r}}{r^3}\,d\mathrm{Q} - \int_{\Sigma}\overrightarrow{\underset{\mathrm{M}}{\mathrm{grad}}}\left(\frac{h(\mathrm{Q}, u)}{r}\right)d\Sigma_{\mathrm{Q}};\\
\vec{\mathrm{H}}_0(\mathrm{M}, t) = g(\mathrm{M}, t) = &-\frac{1}{c}\int_{\varpi}\left[\vec{j}'_u(\mathrm{Q}, u) + \frac{\vec{j}(\mathrm{Q}, u)}{r}\right]\frac{\vec{r}}{r^2}\,d\mathrm{Q}.
\end{aligned}\right.$$

ÉLECTRONIQUE. — *Sur la possibilité d'extinction de la décharge des thyratrons à gaz à cathode chaude par application d'impulsions positives sur la grille de commande.* Note de M. **Pham Huu Hiep**, transmise par M. Charles Camichel.

Pour de faibles débits de courants dans les thyratrons à gaz à cathode chaude, il s'est avéré possible d'éteindre la décharge du thyratron par l'application d'impulsions positives sur la grille de commande. Dans des conditions bien déterminées, un train d'impulsions positives peut allumer et éteindre alternativement le thyraton; on peut ainsi envisager des possibilités d'utilisation de ce phénomène dans les problèmes de commutation bistable et de comptage binaire.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons déjà fait état de la possibilité d'extinction de la décharge des thyratrons pour de faibles courants de décharge par l'application d'impulsions positives appropriées sur la grille de commande. Ce phénomène a été mieux précisé par la suite à l'aide du circuit d'étude représenté sur la figure 1.

Les éléments passifs R_1, R'_2, C, R_2 du circuit, dont l'ensemble est similaire à celui d'un circuit de relaxation à thyratron, jouent cependant ici des rôles différents. La résistance R_1, de valeur beaucoup plus grande que $R_2 + R'_2$, sert à limiter le débit du thyratron en régime permanent de conduction, la capacité C est destinée à retarder la montée du potentiel plaque par suite de la constante de temps R_1C, au début de l'extinction du thyratron et la résistance R_2 a pour fonction de limiter d'une part, en conjugaison avec la résistance R'_2, le courant de décharge de la capacité C au début du régime de conduction et d'autre part, de délivrer le signal de sortie à un étage suivant éventuel, le rapport $R_2/(R'_2 + R_2)$ servant à ajuster l'amplitude du signal.

L'impulsion positive de commande, de durée inférieure à une dizaine de microsecondes environ, doit posséder une énergie suffisante pour pouvoir provoquer convenablement l'extinction. A cet effet, la capacité C_2 en parallèle sur la résistance R_2 sert à renforcer le courant positif de grille au début de l'extinction.

Le réseau comportant des diodes inséré dans le circuit de la grille de commande est destiné à éliminer toute composante négative de l'impulsion de commande sur la grille elle-même, pour différencier ce mode de fonctionnement de celui de l'extinction des thyratrons par application d'impulsions négatives sur la grille de commande. Cependant, le phénomène n'est que plus accentué si on laisse subsister la composante négative due à la décharge de la capacité de transmission C_g à la fin de l'impulsion de commande.

Les expériences ont été effectuées avec les types de thyratrons PL 5696 et PL 2 D 21 qui sont à atmosphère de xénon, et EC 50 à atmosphère

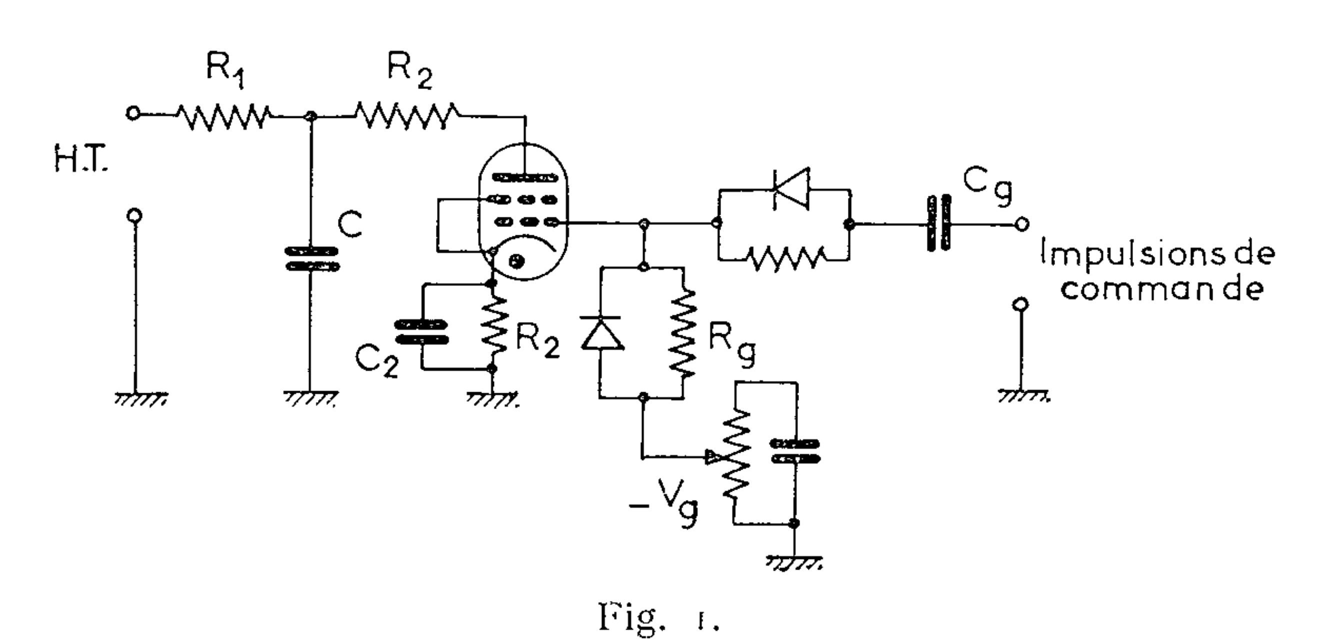


Fig. 1.

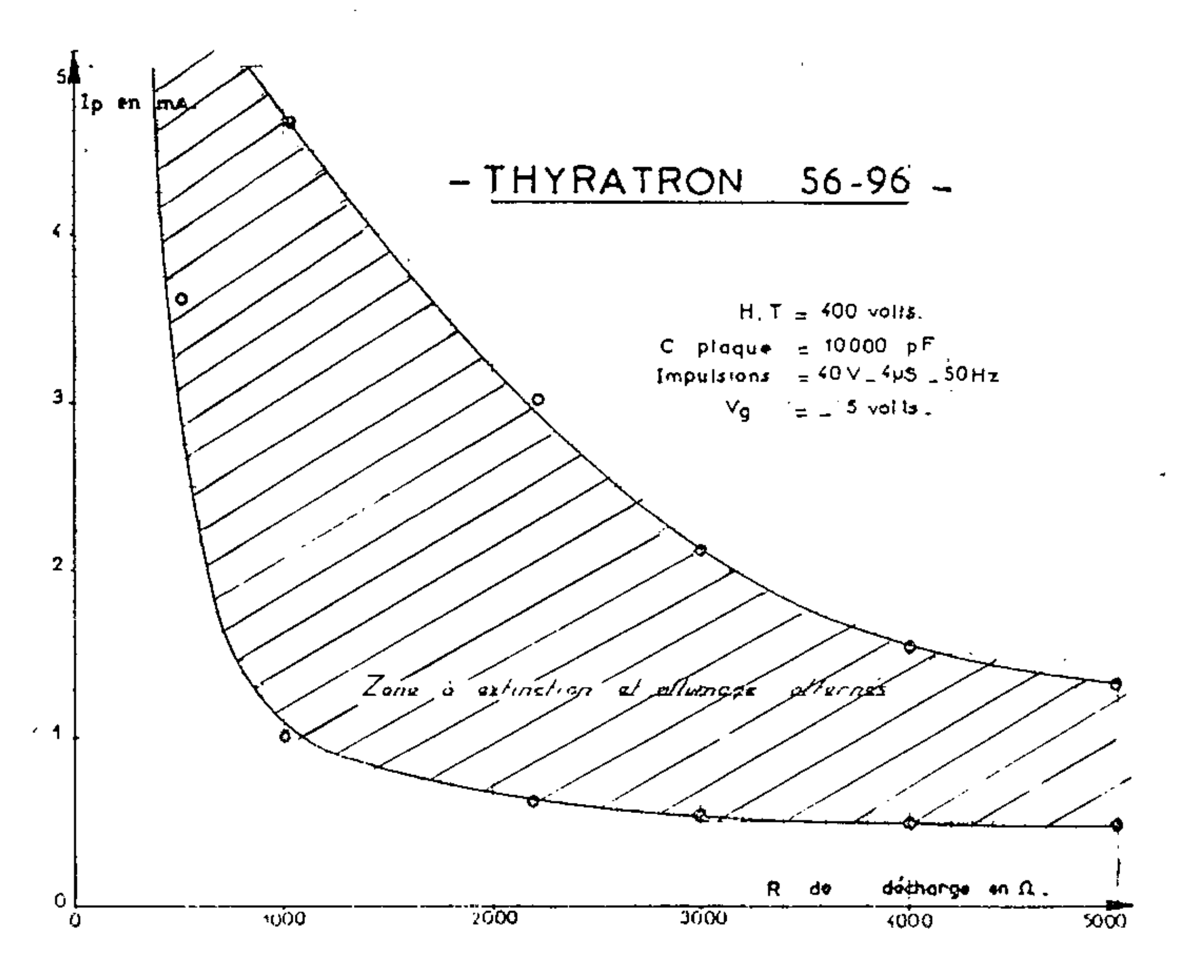


Fig. 2 *a*.

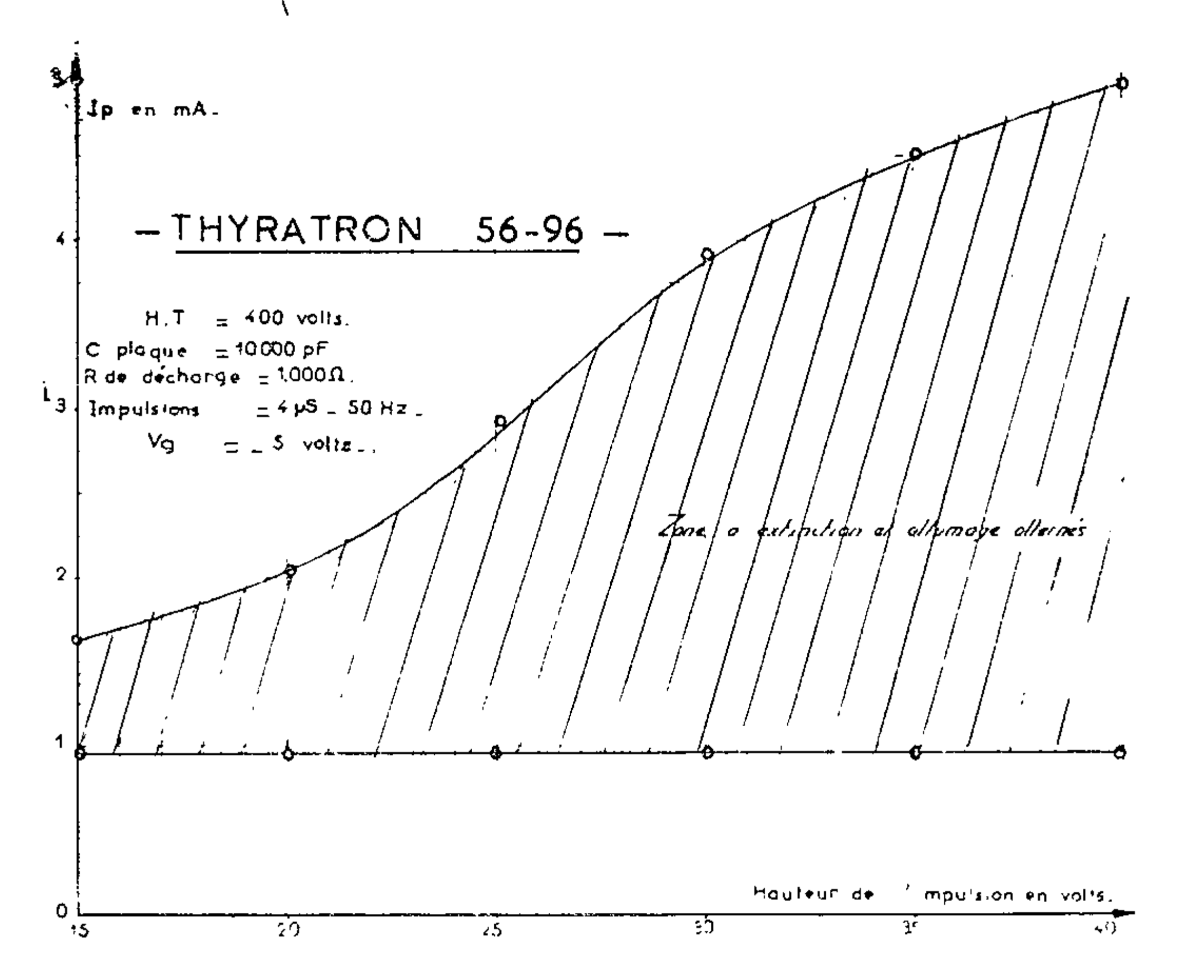


Fig. 2*b*.

d'hélium. Les courbes tracées sur la figure 2, en fonction des principaux paramètres (cas de l'exemple du thyratron 5696), délimitent les zones où l'application des impulsions sur la grille de commande allument et éteignent alternativement le thyratron.

L'allure des signaux de sortie disponibles aux bornes de la résistance de sortie R_2, comparés à celle des impulsions de commande sur la grille est représenté sur la figure 3.

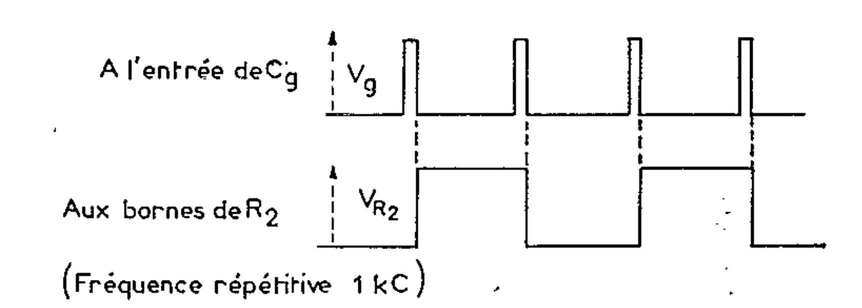


Fig. 3.

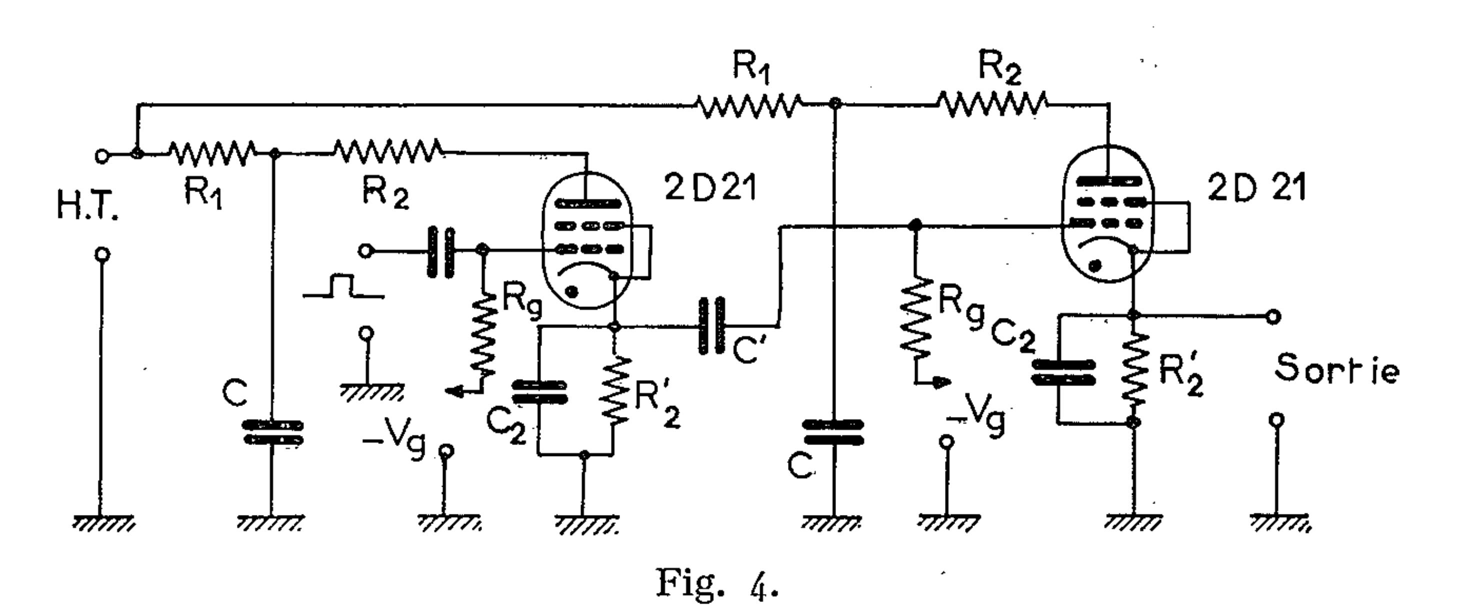


Fig. 4.

Comme application possible de ce phénomène dans les problèmes de comptage, nous avons réalisé une échelle de 4, conformément au schéma de la figure 4. Les dispositifs écréteurs à diodes dans les circuits de grille sont ici supprimés, ce qui n'a pour conséquences que d'élargir les plages de fonctionnement et de contribuer à simplifier le montage. Nous obtenons à la sortie du montage des signaux dont la fréquence par rapport à celle des signaux à l'entrée est divisée par 4.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1368.

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Analyse des phénomènes lumineux accompagnant l'explosion d'un canal filiforme de gaz ionisé.* Note de MM. **Maurice Skowronek** et **François Cabannes**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Les auteurs ont étudié l'explosion d'un canal d'air préionisé. Un fin cylindre de plasma fortement ionisé est observé pendant près de 150 μs. Lors des maximums de courant tout l'espace s'illumine bien avant l'arrivée de l'onde de choc, ce qui est dû probablement à une forte émission de rayonnement ultraviolet sur l'axe. L'onde de choc et l'expansion du plasma ont une symétrie parfaitement cylindrique.

1. Introduction. — L'un de nous (1) a décrit le dispositif utilisé pour faire passer de fortes intensités dans un canal filiforme de gaz ionisé. La présente Note a pour objet la description des enregistrements obtenus à l'aide du miroir tournant (500 t/s; vitesse linéaire : 1,6 μs/cm; distance explorée : 2 cm) et de la caméra Baudoin (2) à fente et à tambour tournant (temps très long : 10^{-2} s; distance explorée : 16 cm). La décharge est produite à l'air libre (ce qui a évité les réflexions des ondes de choc sur des parois).

2. Résultats expérimentaux. — Les figures 1 et 2 sont les exemples les plus typiques des films enregistrés par la caméra. Nous décrirons les phénomènes dans l'ordre chronologique.

a. Instant $t = 0$. — L'axe (A) devient lumineux. On l'observe aisément sur la figure 2, la figure 1 étant plus posée (fente plus large) le canal y apparaît plus flou. Ce canal persiste, suivant les documents, pendant 60 à 150 μs.

b. Instants $t = T/4$ (α) *et* $t = T + (T/4)$ (β). — Tout l'espace observé (soit 16 cm) devient lumineux. Ce phénomène lumineux qui précède l'onde de choc est dû, pensons-nous, à une photoexcitation de l'air ou même à une photoionisation par le rayonnement ultraviolet émis par le canal central à l'instant où le courant est maximal. Des phénomènes précurseurs du même type ont été observés par plusieurs expérimentateurs et attribués à une photoionisation, soit par rayonnement ultraviolet [(3), (7)], soit par rayonnement X (4), soit par des électrons [(5), (6)] diffusant en avant de l'onde de choc. Dans notre cas, les électrons ne peuvent pas parcourir 8 cm dans l'air à la pression atmosphérique, car même en tenant compte de l'effet Ramsauer (8) peu important pour O_2 et N_2 le libre parcours moyen est trop faible : $5 . 10^{-5}$ cm. D'autre part, tous nos essais pour détecter des rayons X sont, jusqu'à ce jour, restés infructueux.

c. Instant $t = T$. — Une onde de choc se développe à l'instant où le courant s'annule, ainsi que la pression magnétique. Nous n'observons pas l'onde de choc, mais le plasma (P) produit par celle-ci et qui se déplace à une vitesse moins élevée, ainsi que l'a montré M. Cloupeau (9). La courbe d'expansion est très proche d'une parabole, comme on peut s'y attendre,

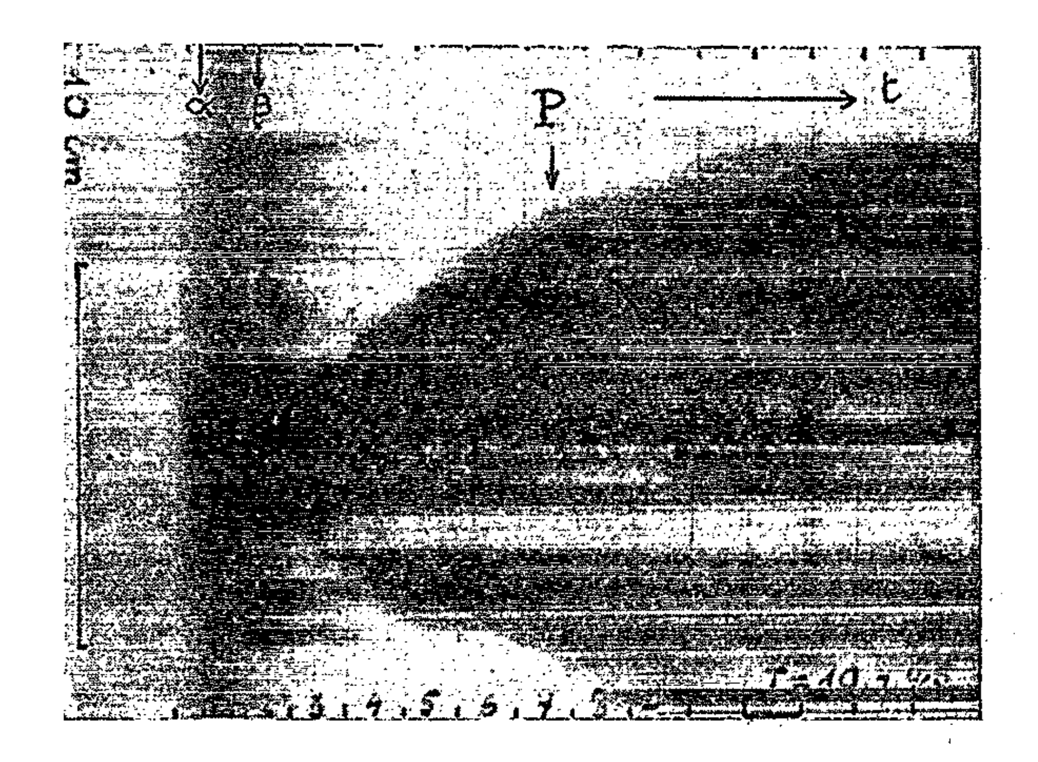


Fig. 1.

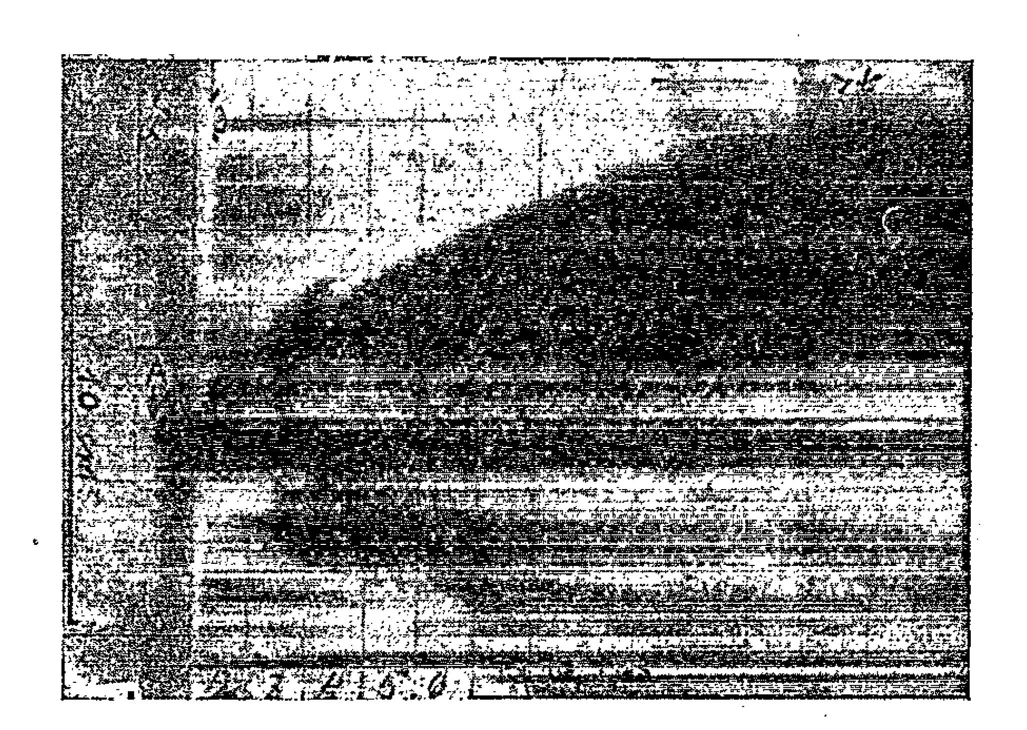


Fig. 2.

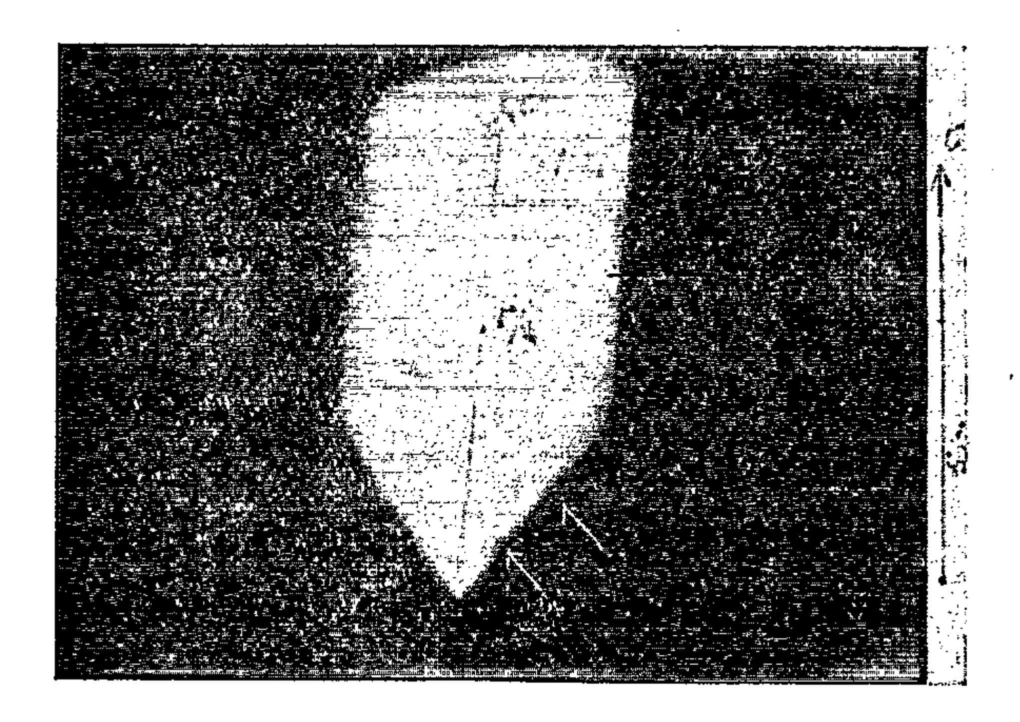


Fig. 3.

avec une onde cylindrique ([10]). Cette expansion est perturbée d'un côté par des supports d'anneaux.

e. Instant $t \geqq 2T$. — On observe pendant une dizaine de périodes (*fig.* 1) au voisinage de l'axe, dans la zone chauffée par l'onde de choc, des maximums de lumière coïncidant avec des instants de courant maximal. Ils correspondent à un signal lumineux se propageant aussi vite que le signal précurseur, et peuvent avoir la même origine. Certaines traces présentent une courbure. Il s'agit peut-être aussi d'ondes de choc secondaires se propageant dans le plasma chaud. Sur la figure 2, on peut déceler, hors de l'onde de choc, des fronts lumineux analogues à (α) et (β), deux fois par période, de la période 2 à la période 5.

Les photos prises au miroir tournant donnent avec précision la vitesse initiale de l'expansion du plasma derrière l'onde : $3{,}5.10^3$ à $4{,}3.10^3$ m/s selon les explosions (*fig.* 3). On voit qu'à l'instant initial, le canal a un diamètre très petit.

3. Conclusions. — Tous les phénomènes décrits sont identiques tout le long du canal. Les appareils furent successivement braqués près de la pointe haute tension, près de l'anneau haute tension, au milieu des deux anneaux et près de l'anneau basse tension. La géométrie de l'explosion est parfaitement cylindrique. Le canal est aussi fin d'un bout à l'autre de l'introde.

La précision dans la synchronisation du miroir tournant permet même d'exclure une propagation de la décharge depuis la pointe haute tension vers la pointe basse tension à des vitesses inférieures à 10^4 m/s. En appliquant les formules de Braginski ([11]) ainsi que l'ont fait Zhivlyuk et Mandel'shtan ([12]) pour des éclairs naturels, on trouve pour la température 16 eV et pour la vitesse de l'onde de choc $a = 3{,}3.10^3$ m/s. L'accord est excellent sur ce dernier point.

([1]) M. Skowronek, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1202.

([2]) Prêtée par le Centre d'Études de Vaujours du C. E. A.

([3]) Mc Lean Kolb Griem, *Phys. Fluids*, 4, 1961, p. 1055.

([4]) V. E. Scherrer dans *Exploding wires*, édité par W. Chace et E. K. Moore, Plenum Press, New York, 1959, p. 118.

([5]) H. D. Weymann, *Phys. Fluids*, 3, 1960, p. 545.

([6]) P. Gloersen, *Ibid.*, 3, 1960, p. 867.

([7]) H. G. Voorhies et F. R. Scott, *Ibid.*, 2, 1959, p. 576.

([8]) Gordon Francis, *Ionization Phenomena in gases*, Butherworths, Londres, 1960, p. 19.

([9]) *Thèse* (*Recherches expérimentales sur les ondes de choc produites dans les décharges condensées dans les gaz rares*, Paris, 1958).

([10]) Bennett dans *Exploding wires*, p. 211.

([11]) Braginskii, *Soviet Phys. J. E. T. P.*, 7, 1958, p. 1068.

([12]) Zhivlyuk et Mandel'shtan, *Soviet Phys. J. E. T. P.*, 13, 1961, p. 338.

(*Laboratoire des Échanges thermiques, Bellevue.*)

POLAROGRAPHIE. — *Étude polarographique d'esters α-bromés. La facilité croissante de la réduction du brome des esters méthyliques des acides 2-bromo n-alcanoïques avec l'allongement de la chaîne carbonée.* Note (*) de MM. **Paul Federlin**, **Fathi Meziou** et **Salomon Piekarski**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude polarographique des esters α-bromés à longue chaîne confirme la facilité croissante de la réduction électrochimique du brome avec l'allongement de la chaîne hydrocarbonée dans les cas où ce brome se trouve en position α par rapport à un groupement carbonyle. Une interprétation basée sur l'effet inducteur du radical alcoyle en est proposée.

Des données polarographiques relatives aux esters méthyliques d'acides 2-bromo *n*-alcanoïques publiées dans la Note précédente ([1]), les potentiels de demi-onde sont représentés sur le graphique C.

Le potentiel de demi-onde de ces esters α-bromés varie d'une manière analogue à celle constatée par Elving et ses collaborateurs ([2]) dans le cas des acides α-bromés. Dans les deux cas on observe un très net accroissement de la facilité de réduction du brome en fonction de l'allongement de la chaîne hydrocarbonée. Un tel effet avait également été observé pour les aldéhydes α-bromés en C_2, C_4 et C_7 étudiés par l'un de nous ([3]).

Elving attribue la plus grande facilité de réduction des acides α-bromés à longue chaîne à un facteur « stérique ». Un tel effet stérique est cependant aussi invoqué par Lambert et Kobayashi ([4]) pour expliquer le fait que le potentiel de demi-onde des bromures d'alcoyle devient de plus en plus négatif quand la longueur du radical augmente, fait qui avait déjà été signalé par von Stackelberg ([5]).

Nous pensons rendre compte des deux évolutions en sens contraire en rendant l'effet inducteur du radical alcoyle responsable des déplacements de $E_{1/2}$. Admettre que l'effet inducteur d'un radical alcoyle linéaire augmente encore avec le nombre d'atomes de carbone même quand celui-ci devient supérieur à 3 nous paraît justifié par le fait que le moment dipolaire des bromures d'alcoyle continue à croître au-delà de C_3 :

$CH_3—Br$ .... $\mu = 1,76$ ([6]) $CH_3—CH_2—CH_2—Br$..... $\mu = 2,18$ D ([6])
$CH_3—CH_2—Br$.......... $\mu = 2,02$ ([6]) $CH_3—(CH_2)_3—CH_2—Br$... $\mu = 2,20$ D ([6])

Pour les esters méthyliques des acides α-bromés, par des mesures faites à 20° en solution cyclohexanique avec un dipolmètre W. T. W., nous avons trouvé les valeurs suivantes de μ :

$CH_3—CH_2—CH(Br)—COOCH_3$ .... $\mu = 2,23$ D

$CH_3—(CH_2)_{15}—CH(Br)—COOCH_3$ .... $\mu = 2,24$ D

Nous admettons que pour tous les dérivés aliphatiques bromés la réduction du brome se fait bien en deux stades successifs ([4]), mais suffisamment rapprochés pour qu'une seule onde apparaisse :

1° $R - X + e^{-} \rightarrow R^{\cdot} + X^{-}$;

2° $R^{\cdot} + e^{-} +$ H-solvant $\rightarrow R - H +$ solvant^{-}.

Comme l'a proposé Elving ([7]), nous considérons la molécule à réduire comme s'approchant de l'électrode polarisée négativement par un de ses carbones à polarité positive. Un tel carbone existe aussi bien dans la molécule de bromure d'alcoyle que dans celle d'ester α-bromé. Dans les deux cas, le transfert du premier électron doit être facilité par l'effet inducteur du radical alcoyle. Ce premier stade de la réduction peut être représenté plus explicitement par les schémas respectifs suivants, sur lesquels les charges partielles importantes sont figurées par Δ, les suppléments de charges partielles dus à l'effet inducteur du radical alcoyle le sont par δ :

$R(+\delta)-CH_2(+\Delta)-Br(-\Delta-\delta) + e^{-} \longrightarrow R(+\delta)-\dot{C}H_2(-\delta) + Br^{-}$

$Br(-\Delta-\delta)-CH(+\Delta)[R(+\delta)]-C(+\Delta')(=O(-\Delta'))-O-CH_3 + e^{-} \longrightarrow \cdot CH[R(+\delta)]-C(+\Delta')(=O(-\Delta'-\delta))-O-CH_3 + Br^{-}$

Fig. A.

Mais pour le transfert du deuxième électron, le radical $R-\dot{C}H_2$ doit être d'autant plus défavorisé que l'effet inducteur donneur de la chaîne est plus important, alors que le radical $R-\dot{C}H-COOCH_3$ ne doit pas l'être, bien au contraire, étant donné que l'électron et le proton sont captés par un groupement à polarité accrue.

$R(+\delta)-\dot{C}H_2(-\delta) + e^{-} + H_2O \longrightarrow R-CH_3 + OH^{-}$

$\dot{C}H[R(+\delta)]-C(+\Delta')(=O(-\Delta'-\delta))-O-CH_3 + e^{-} + H_2O \longrightarrow \dot{C}H(R)-\dot{C}(O-H)-O-CH_3 + OH^{-}$

$\downarrow$

$R-CH_2-C(=O)-O-CH_3 + OH^{-}$

Fig. B.

La facilité croissante de la réduction du brome dans la série des aldéhydes α-bromés peut être expliquée à l'aide d'un schéma analogue, le radical $-O-CH_3$ est juste à remplacer par H.

Un argument en faveur de notre interprétation est fourni par l'augmentation du coefficient α qui caractérise la pente de l'onde polarographique. Comme le montre la figure C, α, de valeur très faible pour les esters α-bromés à chaîne courte, présente des valeurs nettement plus élevées dans le cas des esters à chaîne carbonée importante. Un tel accroissement de α pour les termes supérieurs a déjà été relevé par Elving ([2]) à propos des acides α-bromés. Si pour les esters α-bromés l'onde polarographique correspond bien au transfert successif de deux électrons avec facilité croissante surtout pour le second électron, le potentiel relevé au quart de l'onde ($E_{1/4}$) doit varier avec l'allongement de la chaîne et le potentiel correspondant aux trois quarts de l'onde ($E_{3/4}$) encore davantage, ce qui est effectivement le cas (*fig.* C).

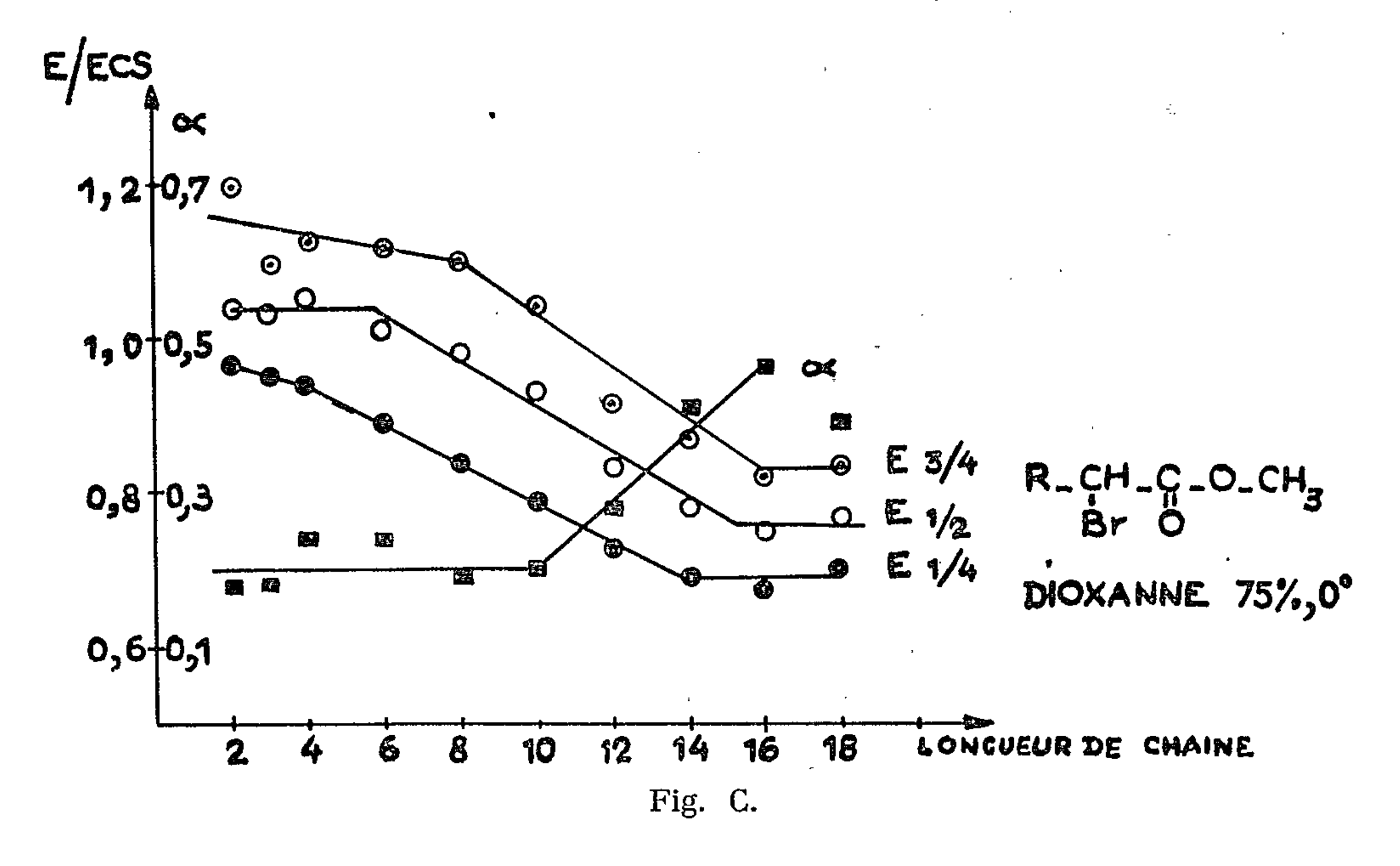


Fig. C.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

([1]) P. Federlin, F. Meziou et S. Piekarski, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1349.
([2]) I. Rosenthal, Ch. H. Albright et Ph. J. Elving, *J. Electr. Soc.*, 99, 1952, p. 227-233.
([3]) A. Kirrmann et P. Federlin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 944-949.
([4]) F. Lambert et K. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5324-5328.
([5]) M. von Strehlov et M. von Stackelberg, *Z. Electr.*, 54, 1950, p. 51.
([6]) National Bureau of Standards, Circ. n° 537.
([7]) Ph. J. Elving et J. T. Leone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1547-1550.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, Tunis.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des hydrates des aluminates bicalcique et monocalcique hexagonaux* : $2CaO$, Al_2O_3, nH_2O *et* CaO, Al_2O_3, $10H_2O$. Note (*) de M. **François Lavanant**, présentée par M. Louis Hackspill.

Par analyse thermogravimétrique sous pression de vapeur d'eau constante, l'existence des hydrates à 8, 6 et 5 H_2O de l'aluminate bicalcique a pu être mise en évidence et les courbes d'équilibre entre ces phases, établies. Dans les mêmes conditions, l'aluminate monocalcique ne paraît donner qu'un seul hydrate.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions donné les indications sur l'appareillage et les méthodes expérimentales qui nous avaient permis de préciser nos connaissances sur les niveaux d'hydratation de l'aluminate tétracalcique hydraté hexagonal.

A l'aide des mêmes méthodes, nous avons étudié les aluminates hexagonaux bicalcique et monocalcique intervenant dans la prise des ciments alumineux.

L'analyse thermogravimétrique à pression d'eau constante de l'aluminate désigné habituellement par $2CaO$, Al_2O_3, $8H_2O$ nous a permis d'observer pour la première fois l'existence de paliers très nets à 8 et 6 H_2O et une zone de faible pente vers 5 H_2O.

Nous avons appliqué nos méthodes précédemment décrites à la recherche des équilibres entre ces hydrates.

La réversibilité des transformations entre les phases à 6 et 8 H_2O étant bonne, nous avons pu établir une courbe expérimentale d'équilibre nette (*figure*). Les enthalpies et entropies normales qui s'en déduisent pour cette transformation sont : $\Delta H^0_{298^\circ K} = 13{,}7$ kcal et $\Delta S^0_{298^\circ K} = 35$ cal/deg/mole $\simeq$ (rapportées à 1 mole d'eau).

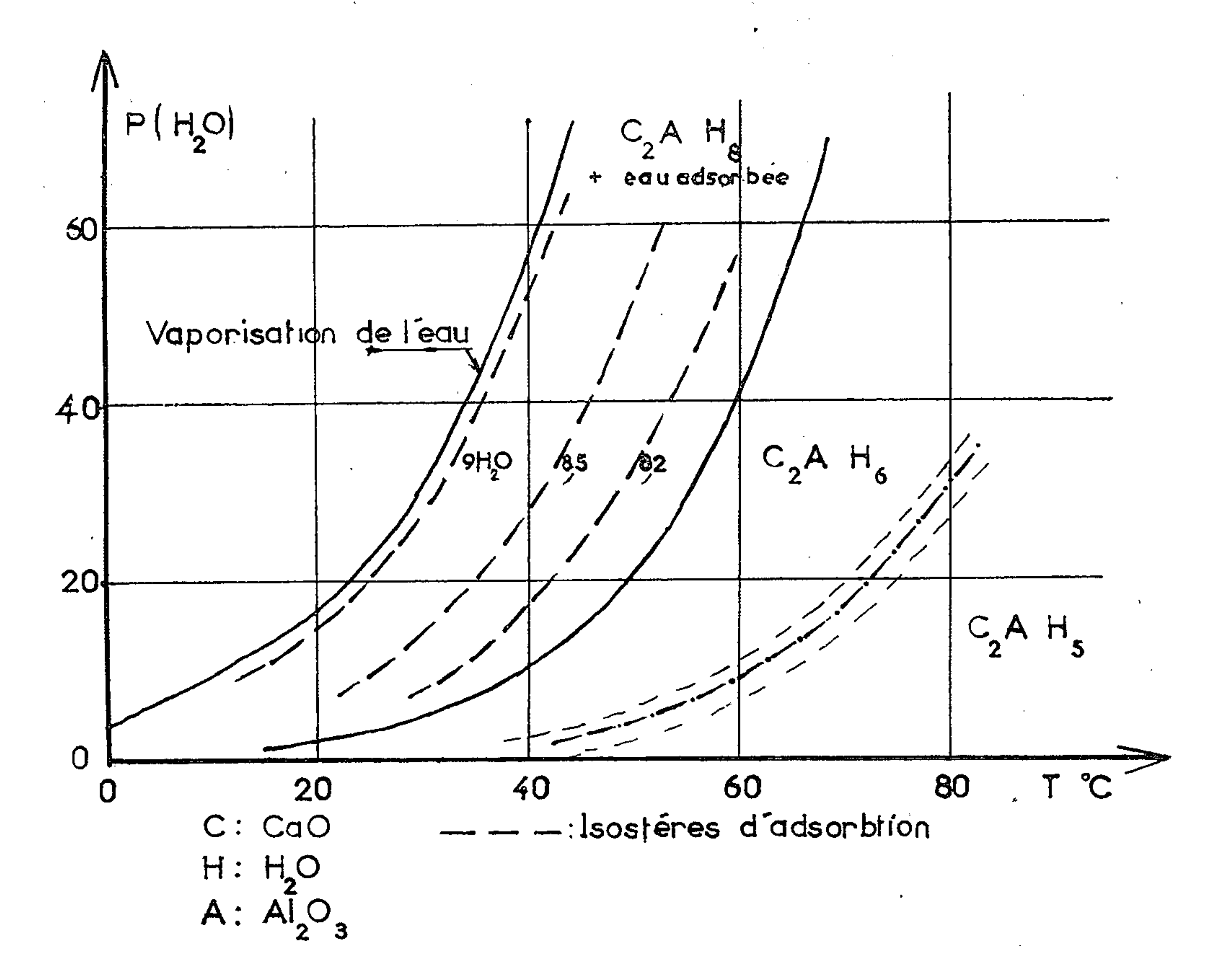
Le passage de la phase à 6 H_2O à la phase à 5 H_2O est contrarié par l'influence de facteurs cinétiques diminuant la réversibilité de sorte qu'on ne peut définir entre ces phases qu'une bande de métastabilité (*figure*).

De plus, l'hydrate à 8 H_2O est encore capable de fixer de l'eau jusqu'à environ 9 H_2O pour un degré hygrométrique de 98 %; mais il s'agit d'eau adsorbée sur la phase à 8 H_2O qui n'existe sous cette forme désorbée qu'au voisinage immédiat de la courbe d'équilibre avec l'hydrate à 6 H_2O. Nous avons tracé quelques isostères relatives à 8,25, 8,54 et 9 H_2O, qui permettent de calculer une enthalpie d'adsorption $\Delta H^0_{298^\circ K} = 12{,}7$ kcal en moyenne. La position de ces isostères dans le diagramme P. T. varie d'un échantillon à l'autre et paraît liée à l'état de surface de l'échantillon qui dépend des conditions et de l'âge de la préparation. Toutefois ces enthalpies conservent le même ordre de grandeur pour tous les échantillons.

Au contraire, la courbe d'équilibre entre les hydrates à 6 et 8 H_2O est totalement indépendante de l'échantillon. Les spectres de diffraction de

rayons X donnés par ces deux phases sont nettement distincts. Nous développerons cette question dans une publication plus détaillée.

Un autre phénomène mérite d'être signalé : la réversibilité assez atténuée de la transformation entre les phases à 5 et 6 H_2O disparaît totalement si la phase à 5 H_2O est maintenue longtemps à une température supérieure à 50°C. Elle se transforme, sans perdre d'eau, en une phase dont le spectre de diffraction des rayons X est différent et qui est incapable de se réhydrater pour donner la phase à 6 H_2O. Par exemple, cette transformation à $t = 70°C$ et sous une pression d'eau de 1 mm de mercure est pratiquement totale au bout de 100 h.



Contrairement à l'aluminate tétracalcique, l'aluminate dicalcique, partiellement déshydraté ou non, ne fixe pas la vapeur d'alcool méthylique. Sa surface spécifique B. E. T. à l'azote reste faible, inférieure à 5 m^2/g quel que soit le degré de déshydratation de l'échantillon.

Nous avons également étudié l'aluminate hexagonal monocalcique désigné habituellement par CaO, Al_2O_3, 10 H_2O. L'analyse thermogravimétrique faite dans les mêmes conditions que précédemment et même avec des montées plus lentes de température ne présente que quelques ondulations de faible amplitude mais aucun palier caractéristique d'un hydrate défini. Toutefois, pour des raisons pratiques, la déshydratation

n'a pas été poussée au-delà de 2 H_2O. Il semble donc que cet édifice n'existe cristallisé que sous une seule phase à $(10 \pm x)$ H_2O. Il paraît en effet possible, pour les degrés hygrométriques élevés, de fixer plus de 10 mol d'eau sans modification du spectre de diffraction des rayons X. Mais la déshydratation progressive à faible température (20°C) dans le vide conduit rapidement à un produit amorphe sans qu'on observe le déplacement des raies de diffraction. Inversement, la réhydratation en présence de vapeur d'eau non saturante donne la phase cristallisée initiale.

Une autre différence importante entre cet aluminate et les aluminates tétra et dicalcique réside dans le fait que la surface spécifique B. E. T. à l'azote de cet aluminate monocalcique croît considérablement à mesure qu'on le déshydrate, cette surface passant d'une dizaine de mètres carrés par gramme à 150 m^2/g environ après une déshydratation correspondant au départ de 8 H_2O.

Nous avons appliqué la méthode préconisée par Naccache [2] d'hydrolyse du diborane pour essayer de préciser la nature de l'eau dans ce composé. Le rapport H_2/B_2H_6 varie de 3-4 jusqu'à 2 environ entre les niveaux 10 et 2 H_2O. La déshydratation thermique de la dernière fraction hydratée permet d'abaisser ce rapport au-dessous de 2. L'interprétation de ces résultats conduit à penser que la majeure partie de l'eau d'hydratation de cet aluminate monocalcique serait de l'eau moléculaire, cette conclusion étant en bon accord avec les observations que G. Emschwiller et ses collaborateurs [3] ont tirées de l'étude des spectres infrarouges de ces mêmes aluminates.

(*) Séance du 6 août 1962.

([1]) F. Lavanant et P. Barret, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1122.

([2]) Naccache, *Thèse*, Paris, 20 mai 1960.

([3]) G. Emschwiller, L. Henry, R. Rabot et Mlle M. T. Mounier, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 419.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de Reformatsky entre aldéhydes ou cétones et diesters α-halogénés.* Note de M. **René Gélin** et Mme **Suzanne Gélin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les diesters α-halogénés ou α, α′-dihalogénés n'ont été que très peu utilisés dans la réaction de Reformatsky qui consiste à condenser un ester α-halogéné et un composé carbonylé en présence de zinc.

L'α-bromosuccinate d'éthyle a été introduit dans la réaction de Reformatsky par Blaise (2) d'abord, puis par Barbier et Locquin (3), mais les rendements en acide lactonique ne dépassaient guère 10 %. Nous trouvons ensuite les travaux de Mitter et Barneji (4), Guha et Subramanian (5), Cornforth, Hughes et Lions (6), Borsche (7) et B. Gastambide et M. Gastambide-Odier (8). L'α-bromoadipate d'éthyle a été condensé sur l'octanal par Treibs et Leichsering (9).

Nous avons envisagé une utilisation générale de diesters α ou α, α′-halogénés dans la réaction de Reformatsky; nous exposons les résultats obtenus avec l'α-bromoadipate d'éthyle.

Le zinc pur en poudre est presque inopérant et a besoin d'être « activé » : lavage aux acides chlorhydrique ou sulfurique dilués ou concentrés, iode, sels mercuriques (10). Pour condenser l'α-bromosuccinate d'éthyle, Gastambide (8) utilise comme agent d'activation le dérivé cuivrique de l'acétylacétate d'éthyle.

Nous avons effectivement constaté dans la condensation de l'α-bromosuccinate d'éthyle que le dérivé cuivrique de l'acétylacétate d'éthyle permettait une réaction fournissant avec un bon rendement l'ester paraconique

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH(COOC_2H_5)-CH_2 \\ \quad\;\;\; |\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\;\; \text{———}O\text{———————}C=O \end{array}$$

Par contre, avec l'α-bromoadipate d'éthyle, le dérivé cuivrique de l'acétylacétate d'éthyle n'amorce la réaction qu'au bout d'un temps très long (plusieurs heures). Nous avons trouvé qu'en ajoutant à la fois le dérivé cuivrique et du chlorure mercurique, la réaction s'amorçait au bout de quelques minutes seulement.

Les esters alcools obtenus ont été déshydratés sur sulfate acide de potassium, acide phosphorique, anhydride phosphorique. Les esters éthyléniques ont été hydrogénés, puis transformés en acides.

Partie expérimentale. — *Procédé général de condensation.* — Dans un ballon de 1000 ml muni d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif d'agitation, on place 60 g de zinc (0,92 mole), 1 g du dérivé cuivrique de l'acétylacétate d'éthyle, 200 ml du mélange à parties égales de benzène et de toluène anhydres, 0,28 mole du composé carbonylé, 70 g d'ester α-halo-

géné (0,25 mole). Le mélange est porté à 100° et l'on introduit en une fois 1 g de chlorure mercurique. La réaction démarre brutalement au bout de 1 à 2 mn. On refroidit si nécessaire. Après la fin de la réaction, on chauffe une demi-heure à reflux. On décompose sur glace en présence d'acide sulfurique à 10 % et l'on termine suivant le mode opératoire classique.

Déshydratation des esters-alcools. — La déshydratation a été effectuée par 15 g de sulfate acide de potassium fraîchement fondu et broyé pour 0,1 mole d'ester alcool. On porte doucement à 180° et l'on distille très lentement sous 20 mm de mercure.

α-(hydroxy-1 benzyl) adipate d'éthyle :

$$C_6H_5CHOHCH(COOC_2H_5)(CH_2)_3COOC_2H_5.$$

Condensation de l'aldéhyde benzoïque sur l'α-bromoadipate d'éthyle.

Rdt 60 %; $É_1$ 182°; n_D^{25} 1,495; d_4^{25} 1,0959.

Analyse : $C_{17}H_{24}O_5$, calculé %, C 66,19; H 7,78; trouvé %, C 66,36; H 7,73.

P. M. calculé pour $C_{17}H_{24}O_5$: 308; trouvé par saponification : 305.

α-benzylidène adipate d'éthyle :

$$C_6H_5CH{=}C(COOC_2H_5)(CH_2)_3COOC_2H_5.$$

Déshydratation du corps précédent par le sulfate acide de potassium.

Rdt 55 %; $É_{1,5}$ 169°; d_4^{25} 1,0682; n_D^{25} 1,5205.

Analyse : $C_{17}H_{22}O_4$, calculé %, C 70,30; H 7,64; trouvé %, C 70,17; H 7,31.

α-benzyladipate d'éthyle :

$$C_6H_5CH_2CH(COOC_2H_5)(CH_2)_3COOC_2H_5.$$

Hydrogénation du composé éthylénique précédent avec absorption de la quantité théorique d'hydrogène.

Rdt 75 %: $É_{0,5}$ 150°; n_D^{25} 1,4855; d_4^{25} 1,0397.

Analyse : $C_{17}H_{24}O_4$, calculé %, C 69,83; H 8,27; trouvé %, C 69,85; H 8,31.

Déjà préparé par Ingold [11] par une autre voie et incomplètement décrit.

Acide α-(hydroxy-1 benzyl) adipate d'éthyle :

$$C_6H_5CHOHCH(COOH)(CH_2)_3COOH.$$

Cet acide est obtenu par saponification à froid de l'ester correspondant par la soude en solution alcoolique (0,1 mole d'ester, 200 ml d'alcool absolu, 5 g de sodium, 0,1 mole d'eau).

Rdt 50 % (recristallisation dans le chloroforme); F_{inst} 145°.

Analyse : $C_{13}H_{16}O_5$, calculé %, C 61,89; H 6,39; trouvé %, C 62; H 6,38.

P. M. calculé pour $C_{13}H_{16}O_5$: 252; trouvé par dosage direct de l'acidité (deux fonctions) : 250.

α-(hydroxy-1 butyl) adipate d'éthyle :

$$C_3H_7CH(OH)CH(COOC_2H_5)(CH_2)_3COOC_2H_5.$$

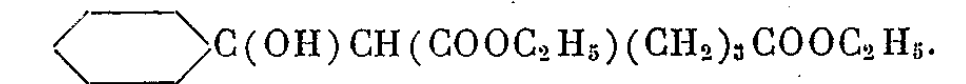
Condensation de la butyraldéhyde sur l'α-bromoadipate d'éthyle.

Rdt 50 %; $É_1$ 134°; n_D^{25} 1,448; d_4^{25} 1,0288.

Analyse : $C_{14}H_{26}O_5$, calculé %, C 61,21; H 9,55; trouvé %, C 61,35; H 9,47.

P. M. calculé pour $C_{14}H_{26}O_5$: 274; trouvé par saponification : 276.

α-(hydroxy-1 cyclohexyl) adipate d'éthyle :



Condensation de la cyclohexanone sur l'α-bromoadipate d'éthyle.

Rdt 37 %; $É_{0,5}$ 138°; n_D^{25} 1,466; d_4^{25} 1,0444.

Analyse : $C_{16}H_{28}O_5$, calculé %, C 63,9; H 9,40; trouvé %, C 64,7; H 9,16.

P. M. calculé pour $C_{16}H_{28}O_5$: 230; trouvé par saponification : 235.

α-cyclohexylidène adipate d'éthyle :

$$C=C(COOC_2H_5)(CH_2)_3COOC_2H_5.$$

Déshydratation du composé précédent par le sulfate acide de potassium.

Rdt 64 %, $É_{21}$ 186°; n_D^{25} 1,466; d_4^{25} 1,023.

Analyse : $C_{16}H_{24}O_4$, calculé %, C 68,3; H 9,02; trouvé %, C 67,65; H 9,03.

α-cyclohexyladipate d'éthyle :

$$CCH(COOC_2H_5)(CH_2)_3COOC_2H_5.$$

Par réduction catalytique sur nickel Raney du précédent composé.

$É_{0,6}$ 142°; n_D^{25} 1,458; d_4^{25} 1,0117.

Analyse : $C_{16}H_{28}O_4$; calculé %, C 67,57; H 9,93; trouvé %, C 68,00; H 9,63.

(1) REFORMATSKY, *Ber.*, 20, 1887, p. 1210.

(2) E. BLAISE, *Bull.*, [3], 19, 1858, p. 255-257.

(3) BARBIER et LOCQUIN, [4], 13, 1913, p. 161-166.

(4) MITTER et BARNEJI, *Ber.*, 69, 1936, p. 456-458.

(5) GUHA et SUBRAMANIAN, *Ber.*, 70, 1937, p. 2228-2232.

(6) CORNFORTH, HUGHES et LIONS, *J. and Proc. of the Royal Soc. of New South Wales*, 72, 1939, p. 228-232.

(7) BORSCHE, *Ann. Chem.*, 526, 1939, p. 1-22.

(8) B. GASTAMBIDE et M. GASTAMBIDE-ODIER, *Bull. Soc. Chem.*, 1956, p. 1203-1209.

(9) W. TREIBS et LEICHSERING, *Ber.*, 84, 1951, p. 52.

(10) *Organic Reactions*, John Wiley and Sons, 2e éd., 1, 1957, p. 15.

(11) INGOLD et DUFF, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 87.

(*Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'éthoxyénynes à partir d'éthers acétyléniques bromés du type* $HC\equiv C—CH_2—CH(OC_2H_5)—CBr(R)—R'$. Note de M. **Marcel Bertrand** et M[lle] **Christiane Rouvier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par action de l'amidure de sodium sur les dérivés

$$HC\equiv C—CH_2—CH(OC_2H_5)—CBr(R)—R'$$

(où $R' = H, CH_3$; $R = H; CH_3, C_2H_5$) on obtient des éthoxyénynes conjugués $HC\equiv C—CH=C(OC_2H_5)—CH(R)—R'$ qu'on peut transformer facilement en dicétones β et en dialcoyl-3.5 pyrazoles.

L'un de nous a montré que la déshydrohalogénation des éthers acétyléniques bromés $HC\equiv C—CH_2—CH(OC_2H_5)—CHBr—R$ (où $R = H, CH_3$) au moyen de potasse glycolique chaude conduisait à un mélange des trois dérivés :

$$HC\equiv C—CH=C(OC_2H_5)—CH_2—R, \qquad CH_3—C\equiv C—C(OC_2H_5)=CH—R$$

et

$$CH_2=C=CH—C(OC_2H_5)=CH—R$$

dans lequel l'éthoxyényne conjugué vrai prédominait largement ([1]). La méthode s'étant révélée difficilement applicable aux homologues supérieurs, nous avons substitué à la potasse glycolique chaude un agent de déshydrohalogénation permettant d'opérer dans des conditions moins brutales, l'amidure de sodium au sein de l'ammoniac liquide ([2]). Dans tous les cas examinés, les éthoxyénynes vrais conjugués ont été obtenus, à côté d'autres produits, avec des rendements acceptables.

Les éthers acétyléniques bromés

$$HC\equiv C—CH_2—CH(OC_2H_5)—CHBr—R \qquad [\text{où } R = H\ (I),\ CH_3\ (II),\ C_2H_5\ (III)]$$

et

$$HC\equiv C—CH_2—CH(OC_2H_5)—CBr(CH_3)_2 \quad (IV)$$

ont été traités de la manière suivante :

A la solution d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide ([3]) on additionne lentement, sous bonne agitation, l'éther acétylénique bromé à raison de 0,95 mole pour 2 moles d'amidure. L'excès d'amidure est détruit par addition de chlorure d'ammonium et l'ammoniac évaporé. On extrait alors à l'éther et sèche sur carbonate de potassium fondu. Le solvant est chassé et le produit de la réaction fractionné sous pression réduite. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Dérivé traité.	Éthoxyénynes obtenus.	Rdt (%).	É (°C/mm).	n_D.	d_4.
(I).	$HC\equiv C-CH_2-C(OC_2H_5)=CH_2$ (I*a*)	9	54-55/56	1,4346 à 27°	0,8655 à 27°
	$HC\equiv C-CH=C(OC_2H_5)-CH_3$ (I*b*)	50	51-52/28	1,471 à 21	0,869 à 21
(II).	$HC\equiv C-CH_2-CH(OC_2H_5)-CH=CH_2$ (II*a*)	9	46,5-47,5/24	1,430 à 27	0,839 à 27
	$HC\equiv C-CH=C(OC_2H_5)-C_2H_5$ (II*b*)	53	47-48/14	1,4633 à 25	0,854 à 25
	$CH_3-C\equiv C-C(OC_2H_5)=CH-CH_3$ (II*c*)	2	28/2	1,4642 à 27	0,8675 à 27
(III).	$HC\equiv C-CH_2-CH(OC_2H_5)-CH=CH-CH_3$ (III*a*)	18	51/15	1,441 à 20	0,850 à 20
	$HC\equiv C-CH=C(OC_2H_5)-C_3H_7$ (III*b*)	37	56-57/11	1,465 à 21	0,8533 à 21
(IV).	$HC\equiv C-CH_2-CH(OC_2H_5)-C(CH_3)=CH_2$ (IV*a*)	17	47-48/23	1,439 à 20	0,8497 à 20
	$HC\equiv C-CH=C(OC_2H_5)-CH(CH_3)_2$ (IV*b*)	51	56-56,5/18	1,462 à 20	0,849 à 20

Les positions des principales bandes d'absorption infrarouge (en cm^{-1}) que présentent les divers produits décrits sont relevées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Composé...	$C\equiv CH$.	$C\equiv C$.	$>C=CH_2$.	$-CH=CH-$.	$>C=CH-$.	$>C-O-$.	$=C-O-$.
(I*a*)	3 320	–	3 090, 1 625	–	–	1 180	–
	2 120	–	915, 895	–	–	1 200	–
(I*b*)	3 310	–	–	–	3 050, 1 630	–	1 233
	2 088	–	–	–	820, 780	–	–
(II*a*)	3 320	–	3 095, 1 642	–	–	1 120	–
	2 120	–	930	–	–	1 090	–
(II*b*)	3 320	–	–	–	3 060, 1 623	–	1 216
	2 094	–	–	–	810, 780	–	–
(II*c*)	–	2 245	–	–	1 636	–	1 215
	–	–	–	–	810, 780	–	1 205
(III*a*)	3 320	–	–	1 672	–	1 120	–
	2 120	–	–	965	–	1 098	–
(III*b*)	3 320	–	–	–	3 050, 1 618	–	–
	2 088	–	–	–	820, 780	–	–
(IV*a*)	3 320	–	3 095, 1 650	–	–	1 135	–
	2 120	–	895	–	–	1 090	–
(IV*b*)	3 320	–	–	–	3 050, 1 620	–	–
	2 090	–	–	–	790, 770	–	–

Les éthoxyénynes conjugués sont transformés facilement en dicétones β par agitation avec une solution aqueuse à 20 % d'acide sulfurique et en dialcoyl-3.5 pyrazoles

```
   HC———C—R
   ||    ||
R'—C    N
    \  /
     N
     H
```

(V)

par agitation à chaud avec une solution saturée de sulfate d'hydrazine.

Les dicétones β ont été identifiées par les points de fusion de leurs sels de cuivre, les dialcoyl-3.5 pyrazoles par les points de fusion de leurs picrates.

Éthoxy-ényne traité.	Dicétone β obtenue.	Dialcoyl-3.5 pyrazole obtenu (V).
(I*b*).....	$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$ (Rdt 80 %)	$R = R' = CH_3$ (Rdt 85 %)
(II*b*)....	$CH_3-CO-CH_2-CO-C_2H_5$ (Rdt 91 %)	$R = C_2H_5$; $R' = CH_3$ (Rdt 90 %)
(III*b*)...	$CH_3-CO-CH_2-CO-C_3H_7$ (Rdt 91 %)	$R = n\text{-}C_3H_7$; $R' = CH_3$ (Rdt 80 %)
(IV*b*)...	$CH_3-CO-CH_2-CO-CH(CH_3)_2$ (Rdt 86 %)	$R = i\text{-}C_3H_7$; $R' = CH_3$ (Rdt 85 %)

L'étude de ces éthoxyénynes et de leurs homologues bisubstitués qui paraissent ne pas avoir été décrits à ce jour (⁴) est actuellement poursuivie.

(¹) M. BERTRAND, *Thèse de doctorat*, Marseille, 1959.

(²) H. B. HENBEST, E. R. H. JONES et I. M. S. WALLS, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3646.

(³) A. I. VOGEL, *Practical organic Chemistry*, 1956, p. 897.

(⁴) M. H. DURAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2396.

(*Faculté des Sciences, Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des halogénures d'acide sur les polyhalogéno-acroléines en présence d'halogénures d'aluminium, voie d'accès aux polyhalogénopropènes.* Note de M. **Claude Raulet** et Mme **Marcelle Levas**, présentée par M. Marcel Delépine.

En présence des halogénures d'aluminium correspondants, les halogénures d'acide se comportent vis-à-vis des polyhalogénoacroléines comme des agents d'halogénation permettant de préparer très facilement les tétra et pentahalogénopropènes $CX_2=CH—CHX_2$ et $CX_2=CX—CHX_2$. Étude du mécanisme de ces réactions.

Les polyhalogénopropènes du type $CX_2=CH-CHX_2$ et $CX_2=CX-CHX_2$ sont encore peu connus; à notre connaissance, seul le dérivé $CCl_2=CCl-CHCl_2$ a été décrit ([1]). Nous avons trouvé qu'on pouvait les préparer facilement et avec de bons rendements par action sur les di- et trihalogénoacroléines $CX_2=CH—CHO$ et $CX_2=CX—CHO$, du chlorure et du bromure d'acétyle en présence de l'halogénure d'aluminium anhydre correspondant.

Le mode opératoire est très simple : il suffit d'abandonner à température ordinaire pendant un temps variant de quelques heures (cas des dihalogénoacroléines) à une journée (trihalogénoacroléines) un mélange d'aldéhyde (1 mole), d'halogénure d'aluminium (1 mole) et d'halogénure d'acétyle (2 à 4 moles) avant de décomposer par l'eau et de distiller. On peut également dans le cas des trihalogénoacroléines, chauffer le mélange 2 h à reflux, mais les rendements sont un peu moins bons qu'à température ordinaire.

Le tableau suivant résume nos résultats :

Aldéhyde.	Halogénures.	Halogénopropène obtenu.	Temps de réaction.	Rdt (%).
$CCl_2=CH-CHO$	$CH_3COCl + AlCl_3$	$CCl_2=CH-CHCl_2$	2 h à temp. ord.	70,5
			19 » » »	82,5
$CCl_2=CH-CHO$	$CH_3COBr + AlBr_3$	$CCl_2=CH-CHBr_2$	4 » » »	56,5
$CBr_2=CH-CHO$	$CH_3COCl + AlCl_3$	$CBr_2=CH-CHCl_2$	2 » » »	82
$CCl_2=CCl-CHO$	$CH_3COCl + AlCl_3$	$CCl_2=CCl-CHCl_2$	18 » » »	72,5
			2 » 70° env.	60
$CCl_2=CCl-CHO$	$CH_3COBr + AlBr_3$	$CCl_2=CCl-CHBr_2$	18 h à temp. ord.	61
$CCl_2=CBr-CHO$	$CH_3COCl + AlCl_3$	$CCl_2=CBr-CHCl_2$	23 » » »	52,5
			2 » 70° env.	44

Le pentachloropropène $CCl_2=CCl—CHCl_2$ peut aussi être préparé à partir de la dichloroacroléine : addition du chlore au tétrachloropropène $CCl_2=CH—CHCl_2$ en présence de lumière ultraviolette, puis déchlorhydratation du dérivé saturé obtenu par chauffage en présence d'une petite quantité de $AlCl_3$, selon la méthode de Prins ([3]).

Mécanisme de la réaction. — 1° La réaction est indépendante de la nature du groupement acyle. On peut en effet remplacer dans ces condensations le chlorure d'acétyle par le chlorure de benzoyle.

2° Il se forme d'abord un ester α-halogéné $CX_2{=}CX{-}CHX{-}OCOCH_3$. On peut, en effet, isoler cet intermédiaire lorsque la réaction de formation de l'halogénopropène est relativement lente (cas de la trichloracroléine par exemple) : il suffit d'interrompre celle-ci par une hydrolyse prématurée du mélange réactionnel. La réaction d'addition des halogénures d'acide aux aldéhydes est bien connue. Elle a été en particulier étudiée dans le cas de l'acroléine par Kirrmann ([3]).

3° Cette méthode de transformation d'un groupement CHO en CHX_2 semble être spécifique des halogénoacroléines : dans le cas du chloral par exemple, la réaction s'arrête au stade ester $CCl_3{-}CHCl{-}OCOCH_3$ qu'on opère à température ordinaire ou au reflux. Elle n'est pas applicable à l'acroléine elle-même qui se polymérise dans ces conditions.

4° Nous avons vérifié qu'il était nécessaire d'utiliser une quantité équimoléculaire d'halogénure d'aluminium (essai négatif avec une quantité « catalytique »).

Ces observations nous conduisent à considérer que dans cette transformation, le véritable intermédiaire est le carbocation $CX_2{=}CX{-}\overset{+}{C}HX$ dont la formation doit être facilitée par la résonance

$$CX_2{=}CX{-}\overset{+}{C}HX \longleftrightarrow \overset{+}{C}X_2{-}CX{=}CHX$$

et la nature du milieu réactionnel.

$$R{-}COX + AlX_3 \rightarrow R{-}CO^+ + AlX_4^-$$

$$CX_2{=}CX{-}CHO + R{-}COX \rightarrow CX_2{=}CX{-}CHX{-}OCOR$$

$$\rightarrow CX_2{=}CX{-}CHX^+ + RCO_2^-$$

$$CX_2{=}CX{-}CHX^+ + AlX_4^- \rightarrow CX_2{=}CX{-}CHX_2 + AlX_3.$$

Pour étayer cette théorie, nous avons étudié par chromatographie en phase gazeuse sur colonne de phtalate d'octyle, les produits de la réaction de $CCl_2{=}CH{-}CHO$ avec les mélanges $CH_3COCl + AlCl_3$, $CH_3COBr + AlBr_3$, $CH_3COCl + AlBr_3$ et $CH_3COBr + AlCl_3$. Dans les deux premiers cas, on n'observe qu'un pic correspondant à $CCl_2{=}CH{-}CHCl_2$ et à $CCl_2{=}CH{-}CHBr_2$ respectivement; par contre, dans les deux autres cas, il se forme à côté du dérivé gem-dihalogéné attendu, une importante proportion d'un composé dont le temps de rétention est intermédiaire entre ceux des dérivés gem-dichlorés et gem-dibromés. Ces résultats sont en accord avec le schéma général proposé pour la réaction qui permet, en effet, de prévoir dans ces deux cas la formation d'un dérivé gem-chlorobromé :

$$CX_2{=}CH{-}\overset{+}{C}HCl + (AlBr_3Cl)^- \begin{cases} \nearrow CX_2{=}CH{-}CHCl_2 + AlBr_3 \\ \searrow CX_2{=}CH{-}CHClBr + AlBr_2Cl \end{cases}$$

$$CX_2{=}CH{-}\overset{+}{C}HBr + (AlCl_3Br)^- \begin{cases} \nearrow CX_2{=}CH{-}CHClBr + AlCl_2Br \\ \searrow CX_2{=}CH{-}CHBr_2 + AlCl_3 \end{cases}$$

Quand on fait agir le mélange $AlBr_3 + CH_3COCl$, la chromatographie montre qu'il se forme également une certaine quantité de $CCl_2{=}CH{-}CHBr_2$ résultant très probablement de la transformation d'une partie du chlorure d'acide en bromure sous l'action de $AlBr_3$.

Caractéristiques des produits obtenus. — Le détail de ces recherches et les analyses seront publiés dans la thèse d'ingénieur-docteur de l'un de nous.

		É(°/mm).	n_D.	d_4.
$CCl_2{=}CH{-}CHCl_2$	$C_3H_2Cl_4$	50-50,5/$_{18,5}$	1,5100$_{18}$	1,505$_{18}$
$CCl_2{=}CH{-}CHBr_2$	$C_3H_2Cl_2Br_2$	85,5-86/$_{16,5}$	1,5820$_{18,5}$	2,167$_{16,5}$
$CCl_2{=}CCl{-}CHCl_2$	C_3HCl_5	77,5-78/$_{18,5}$	1,5335$_{20}$	1,648$_{20}$
$CCl_2{=}CCl{-}CHBr_2$	$C_3HCl_3Br_2$	109-110/$_{18,5}$	1,5975$_{14}$	2,2265$_{14}$
$CCl_2{=}CBr{-}CHCl_2$	C_3HCl_4Br	93-93,5/$_{18,5}$	1,5635$_{18,5}$	1,970$_{18,5}$
$CBr_2{=}CH{-}CHCl_2$	$C_3H_2Cl_2Br_2$	82,5-83/$_{16}$	1,5690$_{22}$	2,1495$_{22}$
$CCl_3{-}CHCl{-}CHCl_2$	$C_3H_2Cl_6$	96-97/$_{14}$	1,5245$_{22}$	1,7134$_{22}$
$CCl_2{=}CCl{-}CHCl{-}OCOCH_3$	$C_5H_4O_2Cl_4$	85/86/$_{6}$	1,5022$_{20}$	1,509$_{20}$

(1) PRINS, *J. prakt. Chem.*, 89, 1914, p. 421.
(2) PRINS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 65, 1946, p. 460.
(3) KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1938, p. 256.

(*Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la cyclisation de certaines amines acétyléniques.* Note de MM. **Martin Olomucki** et **Israël Marszak**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Étude des conditions dans lesquelles certaines amines acétyléniques de formule $R'_2N-(CH_2)_n-C\equiv C-R$ (n = 3 ou 4) subissent en milieu aqueux une cyclisation en dérivés pyrrolidinium (n = 3) ou pipéridinium (n = 4). La facilité de cyclisation est plus grande dans le premier cas; elle dépend également de la nature de R et R'.

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)] nous avons indiqué que les méthodes qui nous permettent habituellement de préparer les aminoacides acétyléniques de formule $(CH_3)_2N-(CH_2)_n-C\equiv C-COOH$ ont, dans le cas où n = 3 ou 4, conduit exclusivement aux composés cycliques

$=CH-COO^-$ et $=CH-COO^-$

N   N

CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

isomères, respectivement, du diméthylamino-6 hexyne-2 oïque et du diméthylamino-7 heptyne-2 oïque.

Ces résultats nous ont incités à généraliser nos recherches. Il nous a semblé intéressant de voir lesquelles des amines acétyléniques de formule $R'_2N-(CH_2)_n-C\equiv C-R$ sont susceptibles de subir une cyclisation. Le cas échéant nous nous proposions également d'étudier les conditions de celle-ci et les composés qui en résultent.

En ce qui concerne les amines à fonction acétylénique vrai (R = H), Campbell et coll. (3) ont déjà remarqué que le pK du diméthylamino-1 pentyne-4 $(CH_3)_2N-(CH_2)_3-C\equiv CH$, et du diméthylamino-1 hexyne-5, $(CH_3)_2N-(CH_2)_4-C\equiv CH$, en solution aqueuse augmente avec le temps. Les auteurs ont expliqué ce phénomène en admettant que ces amines, bases faibles, se transforment en bases fortes hétérocycliques, auxquelles ils ont attribué, respectivement, les formules (I) et (II),

$=CH_2$ $=CH_2$

N^+ OH^- N^+ OH^-

CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

(I)   (II)

sans toutefois avoir isolé ces composés eux-mêmes.

Nous nous sommes proposé de reprendre de façon systématique l'étude de la cyclisation de ces deux amines.

En premier lieu nous avons cherché à isoler et identifier les produits de la réaction. Nous avons pu obtenir les sels de ces composés en opérant de la manière suivante :

Nous avons chauffé une solution aqueuse de diméthylamino-1 pentyne-4, puis nous l'avons acidifiée par l'acide chlorhydrique et évaporé l'eau. Nous avons obtenu ainsi un composé chloré de $F_{(\text{éthanol})}$ 217°. De façon semblable, avec l'acide iodhydrique, nous avons obtenu un composé iodé de $F_{(\text{éthanol})}$ 196° (décomp.). Ces constantes sont en accord avec les indications de la littérature concernant le chlorure et l'iodure de diméthyl-1.1 méthylène-2 pyrrolidinium, qui avaient été préparés par une autre voie [(4), (5)].

Nous avons, de plus, constaté que les mêmes halogénures peuvent être préparés directement et avec un bon rendement, en faisant agir la diméthylamine sur le chloro-1 ou iodo-1 pentyne-4, au sein du méthanol aqueux.

Il est intéressant de noter qu'en opérant dans l'éther nous avons, par contre, obtenu le diméthylamino-1 pentyne-4; il en est de même lorsqu'on utilise un autre solvant peu polaire [(3), (6)].

En ce qui concerne le composé résultant de la cyclisation du diméthylamino-1 hexyne-5, nous en avons préparé les sels suivants : picrate, $F_{(\text{eau})}$ 270° (décomp.), chlorure, infusible jusqu'à 350°, et iodure, $F_{(\text{éthanol})}$ 200° (décomp.; vitesse de chauffage : 2°/mn). Ces produits sont, à notre connaissance, nouveaux.

D'autre part, nous avons étudié la cinétique de la cyclisation du diméthylamino-1 pentyne-4 et du diméthylamino-1 hexyne-5 en fonction de différents facteurs.

Nous avons réalisé nos essais avec ces amines en solution dans le méthanol aqueux ou dans l'eau. Nous avons évalué le degré d'avancement de la réaction en déterminant soit la quantité d'acétylénique vrai restant, soit celle de base forte formée

$$(CH_3)_2N-(CH_2)_n-C\equiv CH \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2\overset{+}{N}-(CH_2)_n-C{=}CH_2,\ OH^-$$

(le N et le C sont reliés en cycle)

Comme on pouvait s'y attendre, la cyclisation s'est montrée beaucoup plus rapide pour le diméthylaminopentyne, qui conduit à un cycle pentagonal, que pour le diméthylaminohexyne (à 20°, en solution à 1 % dans le méthanol aqueux à 33 %, le temps de demi-réaction est égal à 6 h pour le premier, alors que pour le second il est d'environ 6 jours).

Dans les deux cas la vitesse de la réaction augmente rapidement avec la température.

En milieu acide la cyclisation est empêchée.

Enfin, elle est favorisée, d'une part par la dilution de la solution et, d'autre part, par l'augmentation de la proportion d'eau dans le solvant.

Nous nous sommes proposé ensuite de préciser l'influence de la nature des radicaux R', fixés sur l'azote, sur la vitesse de cyclisation. Dans ce but nous avons comparé le comportement de trois aminopentynes : le

diméthylamino-1 pentyne-4, le diéthylamino-1 pentyne-4 et le di-*n*-butylamino-1 pentyne-4, $(n\text{-}C_4H_9)_2N—(CH_2)_3—C{\equiv}CH$ (ce dernier est un composé nouveau, $É_{10}$ 98°, n_D^{20} 1,4445). La vitesse de cyclisation s'est montrée la plus grande pour le premier de ces composés et la plus faible pour le dernier.

Nous avons alors étudié les amines à fonction acétylénique bisubstitué, $(CH_3)_2N—(CH_2)_{3\ \text{ou}\ 4}—C{\equiv}C—R$ ($R \neq H$), afin de dégager l'influence de la nature de R sur l'aptitude à la cyclisation des amines contenant une triple liaison en position γ ou δ.

Rappelons que dans le cas où R = COOH nous avons obtenu jusqu'à présent exclusivement les composés cycliques qui, ici, semblent se former très facilement.

En ce qui concerne les autres amines à fonction acétylénique bisubstitué, nous avons examiné le comportement des termes suivants :

Série γ : $(CH_3)_2N—(CH_2)_3—C{\equiv}C—R$
$R = CH_3—,\ C_2H_5—,\ C_7H_{15},$
$(CH_3)_2N—(CH_2)_4—$

Série δ : $(CH_3)_2N—(CH_2)_4—C{\equiv}C—R$
$R = CH_3—,\ C_6H_{13},\ (CH_3)_2N—CH_2—,$
$(CH_3)_2N—(CH_2)_4—$

Nous avons employé une technique semblable à celle utilisée dans l'étude des amines à fonction acétylénique vrai, en opérant sur des solutions de 1 % d'amine dans le méthanol aqueux. Nous avons constaté qu'aucune des amines δ-acétyléniques ne donnait naissance à une base forte, même après un chauffage prolongé (une à deux semaines) à 80°. Ces composés n'ont donc pas subi de cyclisation. Les produits de la série γ, à l'exclusion du terme $R = C_7H_{15}$, se cyclisent, mais très lentement, même à chaud.

La facilité de cyclisation dépend donc de la nature de R et suit l'ordre COOH > H > alcoyle.

(1) M. Olomucki et I. Marszak, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2239.
(2) M. Olomucki, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1130.
(3) K. N. Campbell, F. C. Fatora et B. K. Campbell, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1141.
(4) J. von Braun et W. Teuffert, *Ber.*, 61, 1928, p. 1092.
(5) R. Willstätter, *Ber.*, 33, 1900, p. 365.
(6) R. Epsztein, M. Olomucki et I. Marszak, *Bull.*, 1952, p. 952.

(*Centre National de la Recherche Scientifique*
et *Institut National de Recherche Chimique Appliquée.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide gibbérellique sur la forme des cladodes de l'*Asparagus medeoloides. Note de Mlle **Yvette Courtot**, présentée par M. Raoul Combes.

L'application d'acide gibbérellique sur des plantules d'*Asparagus medeoloides* provoque un net allongement des cladodes. La réponse au traitement ne semble pas dépendre de l'âge des plantes mais elle paraît liée à la quantité d'acide gibbérellique appliqué.

Des plantules d'*Asparagus medeoloides* Thunb. ont été cultivées dans des conditions sensiblement constantes (température, humidité, éclairement). Deux lots de plantules ont été réalisés : les unes ont reçu tous les deux jours, sur leur apex, une goutte d'une solution d'acide gibbérellique à 100 mg/l; les autres ont servi de témoins.

Les tiges d'*Asparagus medeoloides* portent, comme la plupart des plantes de la tribu des Asparaginées, des feuilles écailleuses très petites et des rameaux aplatis, foliacés qu'on appelle « cladodes » (généralement un par aisselle). Les cladodes des plantes traitées ont une forme différente de celle des témoins : ils sont plus allongés et moins larges. Nous avons mesuré pour toutes les plantes, la longueur et la largeur des cladodes et nous avons établi pour chaque cladode le rapport longueur sur largeur, soit L/l.

La figure 1 représente, pour les témoins, les courbes de variations L/l en fonction du numéro du nœud; ce rapport varie de 1 à 5 et les valeurs les plus nombreuses sont comprises entre 2 et 4, ce qui signifie que les cladodes des témoins sont généralement de 2 à 4 fois plus longs que larges.

Les variations de L/l pour les plantes traitées sont données par la figure 2; le rapport est faible pour les cladodes de la partie inférieure des tiges, il devient supérieur à 5 dès le 3e ou le 6e nœud et la plupart des valeurs sont comprises entre 8 et 15; dans un cas extrême, le cladode était 32 fois plus long que large.

Ces deux graphiques semblent montrer que l'application d'acide gibbérellique sur des plantules d'*Asparagus medeoloides*, dès le début de leur développement, entraîne des modifications importantes dans la forme des cladodes. Nous nous sommes demandé si ces variations dépendaient du moment du premier traitement et de la quantité d'acide gibbérellique appliquée.

La courbe A de la figure 3 correspond à une plante qui mesurait une dizaine de centimètres de hauteur et qui présentait huit cladodes lorsque le traitement a débuté. Pour les cladodes insérés sur les nœuds inférieurs, L/l est voisin de 3, il augmente ensuite rapidement pour atteindre des valeurs comparables à celles obtenues avec des plantes traitées à un stade plus jeune.

La courbe B de la figure 3 donne les variations de L/l pour une plante qui a reçu *une seule application* d'une solution d'acide gibbérellique à 100 mg/l. L'effet de l'acide gibbérellique sur la forme des cladodes se manifeste rapidement, mais moins fortement que lorsque le traitement est répété tous les deux jours; L/l augmente jusqu'à 8, puis diminue progressivement et les cladodes, qui se différencient plus haut sur la tige principale, ont sensiblement les mêmes formes que les témoins : L/l est à nouveau voisin de 3. L'effet du traitement unique se faits en tir sur les six cladodes qui se développent après l'application et il est maximal pour le 4e.

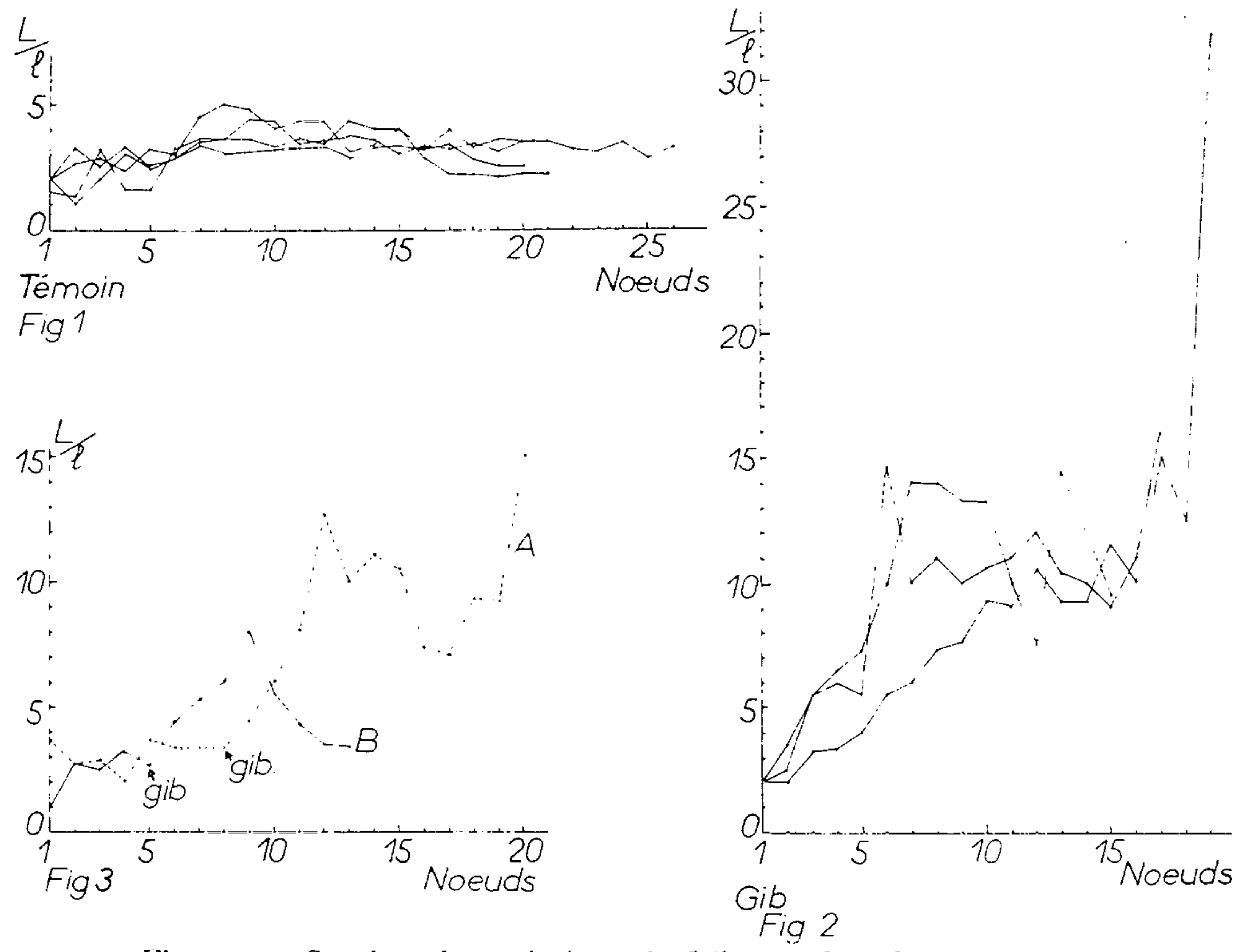


Fig. 1. — Courbes de variations de L/l pour les plantes témoins.

Fig. 2. — Courbes de variations de L/l pour les plantes traitées dès le début de leur développement.

Fig. 3.

A, courbe de variations de L/l pour une plante qui mesurait une dizaine de centimètres au moment du premier traitement;

B, courbe de variations de L/l pour une plante qui a reçu une seule application d'acide gibbérellique.

Les variations observées dans la forme des cladodes s'accompagnent de différences anatomiques (dimensions des cellules épidermiques, réduction du nombre des faisceaux) sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement.

Nous pouvons donc dire que l'application d'acide gibbérellique sur des plantules d'*Asparagus medeoloides* provoque un net allongement des cladodes; cet effet se manifeste quel que soit le moment du début du traitement et son intensité ainsi que sa durée paraissent liées à la quantité d'acide gibbérellique appliqué.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Inhibition de la régénération caudale par irradiation* X *chez* Syllis amica *Quatrefages* (*Annélide Polychète*). Note de M. **Benoni Boilly**, transmise par M. Louis Fage.

L'absence de régénération caudale chez des tronçons antérieurs de *Syllis amica* Quatrefages soumis à des irradiations X, totales ou régionales, permet de supposer que les cellules régénératrices sont localisées dans le segment précédant la section.

Deux questions indissolubles dominent le problème de l'origine des cellules de régénération chez les Invertébrés : la localisation de ces éléments au moment où ils entrent en activité; la détermination de leur origine.

Une méthode de choix, l'utilisation des rayons X, permet de résoudre la première question et facilite l'étude de la seconde. Par cette technique, Stéphan-Dubois a démontré l'existence d'un matériel de régénération migrateur chez les Planaires Dulcicoles ([1]), certaines Annélides Oligochètes ([2]) (néoblastes), et le Polychète *Nereis diversicolor* O. F. Müller ([3]) (leucocytes).

Nous nous sommes proposés d'appliquer cette méthode à l'étude de l'origine des cellules de régénération postérieure chez le Polychète *Syllis amica* Quatrefages.

Technique. — Les vers, anesthésiés au chlorure de magnésium (solution à 77,7 ‰) sont sectionnés transversalement entre le 50e et le 51e segment. Les tronçons antérieurs ainsi obtenus sont élevés en boîtes de Pétri, à température constante (20°C ± 1) et dans de l'eau de mer stérile, ils sont soumis au jeûne total. L'évolution du régénérat postérieur est suivie régulièrement à la loupe binoculaire. Les irradiations ont été effectuées avec un « Transfoleix 90 × 20 Massiot ». La tension appliquée aux bornes du tube (Tubix, modèle Ixol 11) est de 85 kV; le débit correspondant est limité à 1,5 mA. Le faisceau de rayons X n'est pas filtré. Les individus à irradier sont anesthésiés et placés sur une feuille de buvard imbibée de la solution anesthésique, à 5 cm de la fenêtre, soit à 10,4 cm de l'anticathode. Dans ces conditions, le débit est de 173 r/mn. La dose totale efficace s'est révélée être de 30 000 r; elle est atteinte en une seule séance d'irradiation d'une durée de 3 h, interrompue par un arrêt de 20 à 30 mn pour éviter l'échauffement du bloc radiogène ([4]).

Des irradiations totales et localisées ont été réalisées : elles ont toutes été effectuées 48 h après la section, délai qui correspond à l'apparition de cellules de régénération mésodermiques dans le blastème.

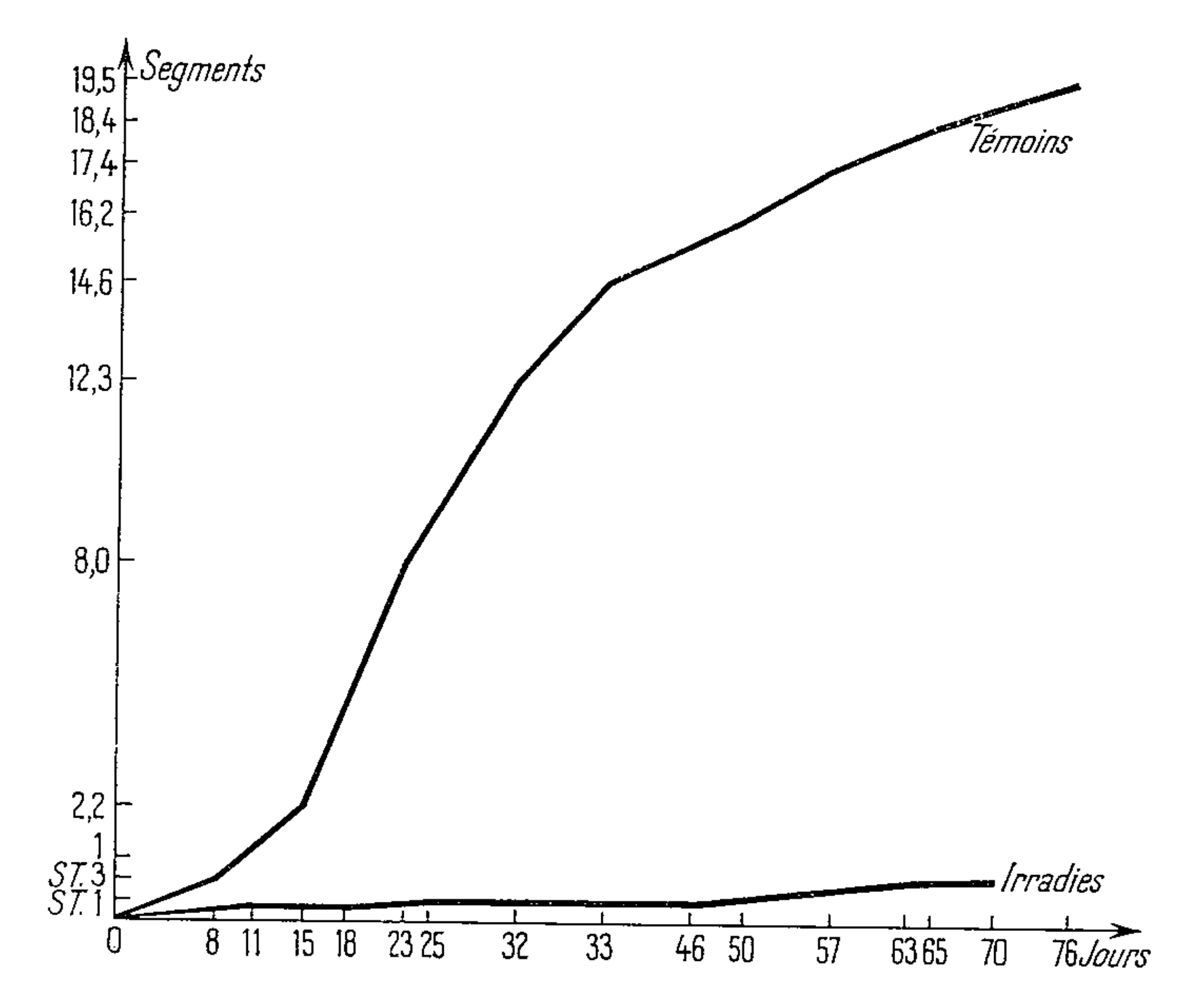
Dans le cas des irradiations régionales, seul le dernier segment est soumis à l'action des rayons, le reste de l'animal étant protégé par une plaque de plomb (2 mm d'épaisseur). La mise en place de l'écran protecteur est effectuée à la loupe binoculaire ce qui permet une précision de l'ordre du demi-segment.

Des témoins sont sectionnés, anesthésiés, et élevés dans les mêmes conditions que les individus irradiés. En outre, au cours des irradiations localisées, deux individus témoins sont entièrement placés sous l'écran protecteur, deux autres sont totalement irradiés.

Résultats. — Tous les vers, témoins et irradiés, ont été maintenus en élevage pendant au moins 70 jours après la section. Nous exposerons successivement les résultats obtenus dans les trois séries opératoires qui ont été constituées.

1. *Témoins.* — L'anesthésie n'a aucune influence sur les processus de régénération : 70 jours après la section, le régénérat comporte en moyenne 19 segments (*figure*).

2. *Irradiations totales.* — Dans ce cas, la régénération est inhibée : 70 jours après la section, 7 vers sur 8 ne présentent qu'un blastème indifférencié; un seul a régénéré cinq segments, néoformés 63 jours après la section. La moyenne du nombre de segments régénérés reste très faible : 0,6 (*figure*).



Graphique relatif à l'évolution de la régénération postérieure chez *Syllis amica* Quatrefages, chez des individus témoins et des vers totalement irradiés (30 000 r). ST. 1, blastème indifférencié; ST. 3, métamérisation.

3. *Irradiations localisées.* — Dans cette série où seul le dernier segment a été irradié, six individus se comportent comme les vers totalement soumis à l'action des rayons X (moyenne de segments régénérés : 0,2). Quatre individus présentent un régénérat relativement long (12 segments en 37 jours, 6 en 51 jours, 14 et 17 en 70 jours) mais plus court que celui des témoins. Ce résultat est dû au fait que le dernier segment n'avait pas reçu la dose efficace de 30 000 r; nous avons en effet constaté, au cours des contrôles pratiqués pendant l'irradiation, que certains vers se rétractaient complètement sous l'écran protecteur. Il convient donc de ne pas tenir compte de ces quatre cas dans l'interprétation des résultats.

Conclusion. — Une irradiation totale (30 000 r) pratiquée sur des tronçons antérieurs de *Syllis amica* Quatrefages, 48 h après la section, inhibe la régénération postérieure; le même résultat est atteint après une irradiation limitée au dernier segment. Ce fait démontre l'absence de cellules de régénération migratrices chez ce Polychète. Le matériel qui participe à l'édification du blastème de régénération doit être recherché

dans le segment précédant le front de section. Une étude histologique de la régénération caudale chez des vers sains et irradiés précisera prochainement ces résultats expérimentaux.

(1) F. Dubois, *Bull. Biol. France et Belg.*, 83, 1949, p. 213-283.

(2) F. Stéphan-Dubois, *Bull. Biol. France et Belg.*, 88, 1954, p. 181-247.

(3) F. Stéphan-Dubois, *Arch. Anat. Microsc.*, 47, 1958, p. 605-652.

(4) Les résultats relatifs à la recherche de la dose efficace feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Lille.*)

PHYSIOLOGIE MICROBIENNE. — *Effets de la carence en thymine sur des souches d'*Escherichia Coli *lysogènes* K 12 T$^-$ *et colicinogène* 15 T$^-$. Note de Mme **Nicole Sicard** et M. **Raymond Devoret**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Lorsque diverses souches d'*Escherichia coli* exigeantes en thymine sont cultivées dans un milieu minimal qui en est dépourvu, on constate que la perte de viabilité des cellules est bien plus rapide si le génôme bactérien possède un épisome inductible tel que le prophage λ chez *E. coli* K 12 ou le facteur colicinogène chez *E. coli* 15 T$^-$. La carence en thymine, comme l'irradiation ultraviolette, produit un effet inducteur qui s'ajoute à l'effet létal constamment observé, quelle que soit la souche étudiée.

Des mutants exigeants en thymine (T$^-$) peuvent être obtenus chez *Escherichia coli* K 12 selon la technique d'Okada et coll. (1). Nous avons pu disposer d'un certain nombre de variants de cette souche différant notamment par leur caractère de lysogénie pour le prophage λ (*voir* tableau I).

Nous nous sommes proposé d'étudier l'induction (2) du prophage λ provoquée par la carence en thymine des cellules bactériennes et de la comparer à l'induction par le rayonnement ultraviolet. La carence en thymine est obtenue en cultivant les bactéries à 37°C dans un milieu minimal dépourvu de thymine. D'autre part, nous avons recherché l'existence et éventuellement l'importance de l'induction de la colicine par carence en thymine chez la souche colicinogène *E. coli* 15 T$^-$ sensible à sa propre colicine (3).

Nous avons constaté que, chez toutes les souches utilisées, les cellules bactériennes carencées en thymine, après un temps de latence d'environ 30 mn, perdent leur viabilité de façon exponentielle. La rapidité de cette perte de viabilité dépend de la présence dans la bactérie d'un épisome inductible, prophage ou facteur colicinogène.

Les cultures des souches d'*E. coli* K 12 non colicinogènes, non lysogènes ou lysogènes pour le phage non inductible aux ultraviolets (λ ind$^-$) (4) ont après 2 h de carence en thymine un taux de survie voisin de 50 %. En revanche, il n'est que de 10 % pour les cultures des souches d'*E. coli* K 12 lysogènes pour le prophage λ du type sauvage inductible par la carence. Après un temps de carence de 2 h 30 mn, le nombre de centres infectieux produits est maximal et égal à 60 % des bactéries initiales; 5 % des bactéries sont alors aptes à former des colonies.

On ne peut détecter, dans les conditions normales de culture d'*E. coli* 15 T$^-$, la présence de colicine. Mais la carence en thymine provoque l'induction, létale pour les cellules, du facteur colicinogène. La colicine ne peut être mise en évidence qu'en cultivant à nouveau les cellules dans un milieu minimal additionné de thymine. La quantité de colicine produite est

TABLEAU I.

Survie et induction par carence en thymine

Souches utilisées.	Caractères des souches thymine⁻.	Origine.	Survie (**) (%).	Induction (*).
E. coli K 12 :				
H fr H......	$(\lambda)^-$	F. J. Ryan	50 ± 10	0
TK 201.....	$Arg^-B_1^-(\lambda)^-$	T. Kada	50 ± 10	0
TK 221.....	$Arg^-B_1^-(\lambda\ ind^-)^+$	Souches dérivées	50 ± 10	0
TK 211.....	$Arg^-B_1^-(\lambda)^+$	de TK 201	10 ± 3	+
K 12.......	$(\lambda)^+$	T. Okada	10 ± 3	+
W 1177.....	$Thr^-Leu^-B_1^-(\lambda)^+$	N. Sicard	10 ± 3	+
E. coli 15.....	Colicinogène	Institut Pasteur	10 ± 0,5	+

(*) Le nombre de bactéries survivantes après 2 h de carence en thymine est exprimé en pour-cent du nombre initial.

(**) On mesure l'induction du prophage λ en dénombrant les centres infectieux après étalement sur la souche indicatrice C 600 et incubation à 37° C pendant 18 h. Pour détecter la présence de colicine ([4]), les échantillons des cultures carencées en thymine doivent être incubés en présence de thymine environ 1 h 30 mn avant d'être traités par le chloroforme; la colicine peut alors être mise en évidence dans le surnageant après centrifugation. La souche indicatrice, répartie en couche très mince de milieu synthétique gélosé est la 15 T⁻ elle-même.

maximale pour des cultures carencées pendant 1 h 30 mn. La survie de la souche est alors de 5 % environ. Les colonies phénotypiquement résistantes à la colicine qu'on peut prélever sur les plages d'inhibition ont, dans les mêmes conditions de carence, une survie comparable à celle des souches non lysogènes et non colicinogènes. L'induction de colicine par carence en thymine est responsable chez *E. coli* 15 T⁻ de la rapidité caractéristique ([6]) avec laquelle les cellules de cette souche perdent leur viabilité.

Il existe pour les souches étudiées, une grande similitude d'effet entre l'action des rayons ultraviolets et celle de la carence en thymine. Quel que soit celui de ces deux traitements, irradiation ultraviolette ou carence en thymine, la production de colicine ou de phage λ passe par un maximum lorsque le taux de survie des cultures est d'environ 5 %. De plus, le mutant du prophage λ non inductible par le rayonnement ultraviolet (λ ind⁻) n'est pas non plus inductible par la carence en thymine. Les voies métaboliques conduisant à l'induction du développement du phage λ ont vraisemblablement des intermédiaires communs, que l'induction soit déclenchée par les ultraviolets ou par la carence en thymine.

L'importance du rôle de la synthèse des protéines, observée dans le processus de mortalité d'*E. coli* 15 T⁻ ([7]) semble être liée à l'induction de colicine. Chez une bactérie lysogène, l'absence de synthèse protéique par carence en amino acide empêche l'induction de la synthèse de phage ([8]). Toutefois, pour la souche TK 211 l'arrêt complet de la synthèse des protéines par carence préalable en aminoacide empêche non seulement l'induction mais aussi la perte de viabilité par carence en thymine.

La perte de viabilité par carence en thymine est le résultat de deux phénomènes qu'il faut clairement distinguer : l'un, contingent, qui dépend de la présence d'un épisome inductible tel que prophage ou facteur colicinogène; l'autre, fondamental et général pour toutes les souches exigeantes en thymine.

(1) T. OKADA, K. YANAGISAWA et F. J. RYAN, *Nature*, 188, 1960, p. 340-341.
(2) N. E. MELECHEN et P. D. SKAAR, *Virology*, 16, 1962, p. 21-29.
(3) F. J. RYAN, P. FRIED et F. H. MUKAI, *Biochim. et Biophys. Acta*, 18, 1955, p. 131.
(4) F. H. MUKAI, *J. Gen. Microbiol.*, 23, 1960; p. 539-551.
(5) F. JACOB et A. CAMPBELL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3219.
(6) H. BARNER et S. S. COHEN, *J. Bacteriology*, 68, 1954, p. 80-88.
(7) N. SICARD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 617.
(8) E. BOREK, *Biochim. et Biophys. Acta*, 8, 1952, p. 211-215.

(Laboratoire du Radiocarbone, Section de Radiobiologie cellulaire, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

VIROLOGIE. — *Études électrophorétiques et immuno-électrophorétiques des protéines solubles de cellules* He La *infectées par l'adénovirus type V.* Note de MM. **Gérard Desmet**, **Jean Samaille**, **Raymond Havez** et **Gérard Biserte**, présentée par M. Pierre Lépine.

L'infection par l'adénovirus type V des cellules He La adaptées à la culture sur un milieu contenant du sérum de veau donne lieu à la production de protéines solubles identifiables par immuno-électrophorèse. Les préparations sont hétérogènes et renferment, en plus des trois fractions virales décrites par Pereira [1], plusieurs composants antigéniquement rattachés à la sérumalbumine et à des globulines du sérum de veau. On observe également dans les extraits solubles de cellules He La non infectées, une α_2-globuline différente des protéines du sérum de veau.

La multiplication des adénovirus dans une cellule hôte s'accompagne d'une production de facteurs antigéniques non infectieux qui peuvent être caractérisés par des méthodes sérologiques, ou par leur effet cytopathogène précoce sur les cellules en culture. Chez l'Homme infecté par un adénovirus, ces antigènes donnent lieu à la formation d'anticorps précipitants et fixant le complément. On distingue actuellement [[1], [2], [3]] : un antigène spécifique du groupe (antigène L ou A), un antigène spécifique du type (antigène E ou C), et un facteur responsable de l'effet cytopathogène précoce distinct des effets cytopathogènes liés à la multiplication virale (antigène B ou T). La difficulté majeure dans les recherches sur la nature chimique de ces constituants, réside dans leur obtention à l'état pur. Nous avons entrepris l'étude de l'influence de la multiplication de l'adénovirus de type V sur le taux et la distribution des protéines solubles extraites des cellules He La.

A. *Études électrophorétiques.* — La première préparation virale (P. V.) est constituée par les fractions solubles obtenues à partir de cellules He La infectées par l'adénovirus type V, lavées puis extraites dans la solution de Hanks en présence de fréon 113. La seconde préparation (fraction C. H.) est obtenue dans les mêmes conditions à partir de cellules non infectées. La concentration des extraits en protéines a été amenée à 75 mg/ml. En électrophorèse en gélose réalisée en tampon de pH 8,2 ces deux préparations sont très hétérogènes. Les fractions majeures possèdent une mobilité analogue aux α_2 et β-globulines du sérum. Il existe dans les deux préparations un composant mineur de mobilité électrophorétique identique à celle de la sérumalbumine. La préparation virale se caractérise par l'individualisation de deux zones protéiques de mobilité α_1 et α_2-globulinique qui n'apparaissent pas sur les diagrammes réalisés avec la fraction C. H. (*fig.* 1).

L'électrophorèse en gel d'amidon vertical [4] réalisé avec le système tampon Tris-citrate/Tris-borate [5] permet de caractériser sept compo-

sants différents dans C. H. Le diagramme obtenu avec P. V. ne diffère du précédent que par l'augmentation notable des deux fractions anodiques les plus lentes où se localise l'effet cytopathogène précoce (*fig.* 1).

B. *Études immuno-électrophorétiques.* — Deux types d'immunsérums sont utilisés pour l'étude immuno-électrophorétique en gélose à pH 8,2. Le premier, préparé chez le Lapin à partir du surnageant total d'une culture de virus, possède, à côté des anticorps précipitant les antigènes viraux, de nombreux anticorps formés à partir de toutes les contami-

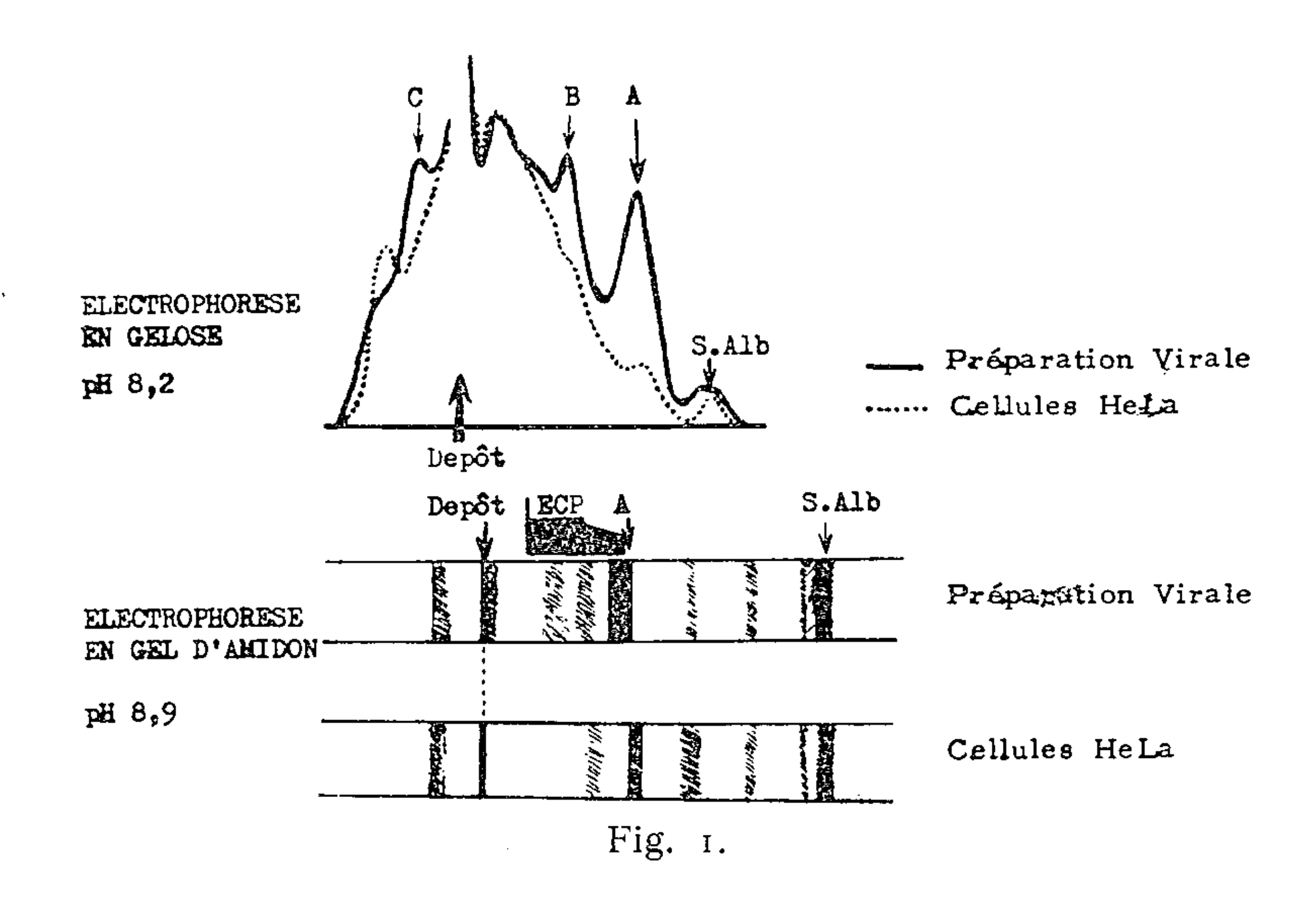


Fig. 1.

nations antigéniques susceptibles d'être entraînées dans l'extrait préparé. Il révèle, dans P. V., sept arcs de précipitation. Quatre arcs de précipitation sont caractérisés dans les cellules He La non infectées (*fig.* 2).

Le second type d'immunsérums est prélevé chez des malades ayant présenté une infection à adénovirus. Le sérum le plus actif donne une réaction de fixation du complément positive jusqu'à la dilution de 1/320 avec P. V. Il révèle dans C. H. une fraction de mobilité d'α_2-globuline et dans P. V. deux arcs de précipitation correspondant à l'antigène de groupe A et au facteur B. L'antigène de type C n'est que très faiblement précipité ce qui peut traduire une infection par un adénovirus différent du type V chez le malade considéré.

Aucun des sept antigènes présents dans P. V. ne possède de déterminant commun avec les protéines sériques humaines. Quatre d'entre eux correspondent à des protéines et des glycoprotéines du sérum de veau. Nous les identifions à la sérumalbumine bovine, à une α_1-globuline, à une β_1-globuline et à une β_2-globuline du sérum. D'après la mobilité électrophorétique, il est vraisemblable que la fraction albuminique correspond au facteur H décrit par Pereira [2]. Trois de ces composants sériques (sérumalbumine, α_1-globuline, β_2-globuline) sont également présents dans C. H.

Cet immunsérum saturé par les protéines du sérum de veau révèle encore dans P. V. trois arcs de précipitation correspondant aux antigènes A, B et C décrits par Pereira, ainsi que l'α_2-globuline cellulaire (*fig.* 3). L'existence d'une portion commune entre les arcs de précipitation B et C traduit la présence de motifs communs entre ces deux antigènes. L'aspect en double courbure de l'arc C témoigne d'une hétérogénéité électrophorétique de cet antigène de type.

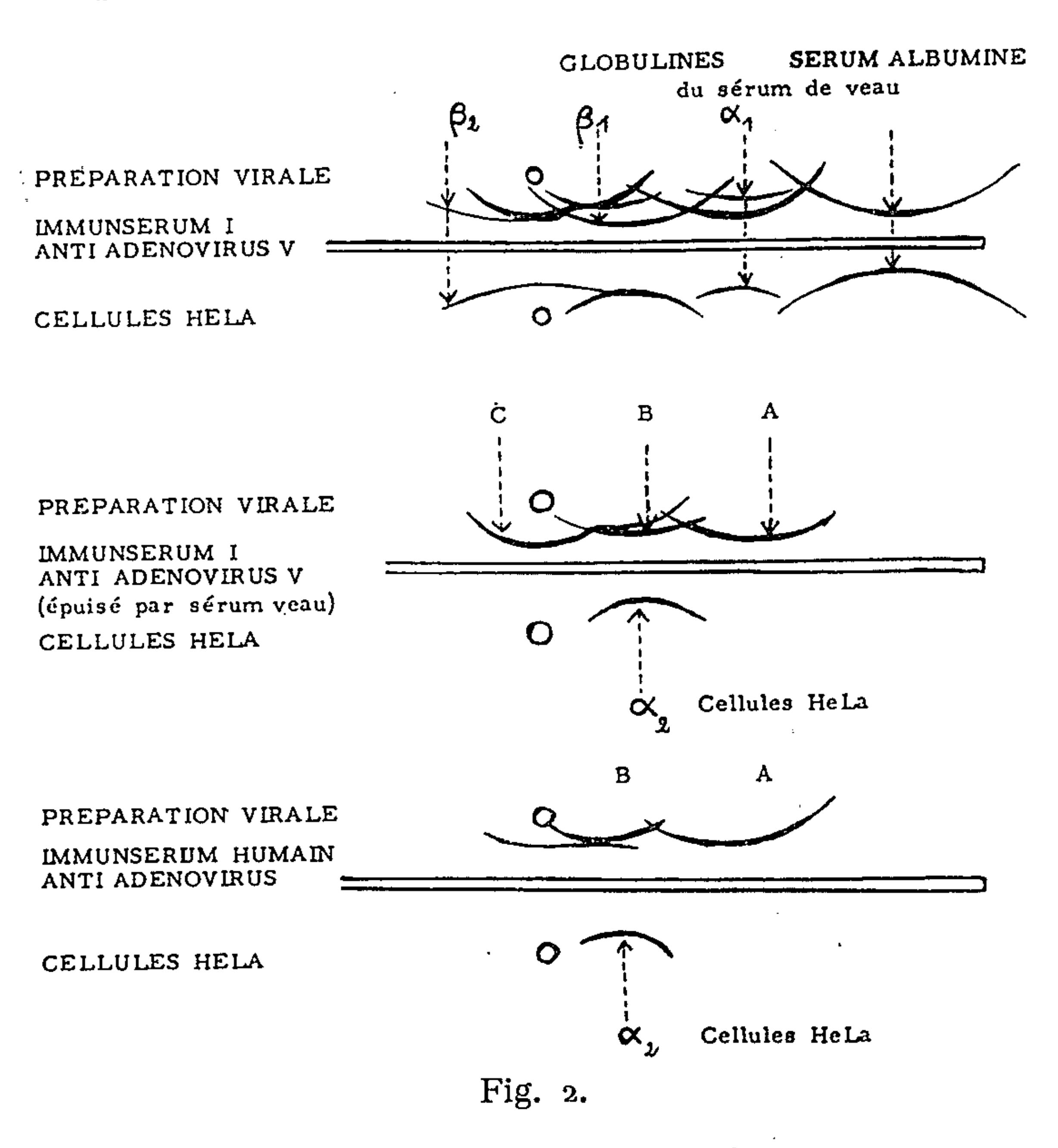


Fig. 2.

(1) *Virology*, 10, 1960, p. 316-328.
(2) *Virology*, 9, 1959, p. 536-545.
(3) *Proc. nat. Acad. Sc.* (Washington), 47, 1961, p. 512-526.
(4) *Biochem. J.*, 71, 1959, p. 585.
(5) *Nature*, 180, 1957, p. 1477.

(*Laboratoire de Virologie de l'Institut Pasteur de Lille*
et *Laboratoire de Biochimie de la Faculté de Médecine de Lille.*)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les neurotoxines des colibacilles*. Note de Mme **Lydia Mesrobeanu**, M. **Ion Mesrobeanu** et Mlle **Natalia Mitrică**, transmise par M. Gaston Ramon.

Les neurotoxines des colibacilles peuvent être mises en évidence, tant dans les variantes S que dans les variantes R. Dans la variante smooth, elles représentent la fraction lipoprotéique de l'endotoxine O, glucidolipidopolypeptidique.

Dans des publications récentes ([1]) nous avons démontré la possibilité d'extraire des neurotoxines à partir d'une série de germes Gram-négatifs, tant en forme S qu'en forme R.

Du point de vue chimique — dans l'actuelle phase de purification — elles sont des substances lipoprotéiques avec de petites quantités de substances réductrices.

Du point de vue sérologique, les neurotoxines sont antigéniques et celles des variantes S ne donnent pas de réactions sérologiques croisées avec celles des variantes R.

Par contre, les neurotoxines des variantes S donnent des réactions sérologiques croisées avec l'endotoxine O glucidolipidopolypeptidique. On n'observe point de réactions croisées avec le lipopolysaccharide de Westphal et Morgan.

L'endotoxine O engendre chez le lapin deux anticorps : un qui réagit avec les fractions qui contiennent le polysaccharide (lipopolysaccharide ou l'haptène polysaccharidique) et un autre qui réagit avec la neurotoxine (lipoprotéique), ou avec la protéine brute préparée selon la technique de Van Heyningen et Gladstone ([2]).

L'évidence immunologique démontre que les neurotoxines représentent, dans les variantes S, la fraction lipoprotéique de l'endotoxine O et que, dans les phénomènes de variation S-R, la fraction protéique change de spécificité pareillement aux fractions polysaccharidiques (ou lipopolysaccharidiques).

Les neurotoxines sont thermolabiles, hypothermisantes et se transforment, sous l'action du formol, en anatoxines. Dans les variantes S, les neurotoxines se trouvent aussi libres dans la cellule, à côté de l'endotoxine O ([1]).

Dans cette Note, nous présentons les résultats concernant l'étude des neurotoxines chez les colibacilles.

Nous devons spécifier que Vincent ([3]) a décrit, depuis longtemps, l'existence de deux toxines dans les filtrats de culture de ce germe : une « exotoxine thermolabile neurotrope » et une « endotoxine thermostable entérotrope ». Nos recherches confirment, en ligne générale, les travaux de cet auteur chez le Colibacille et présentent une nouvelle conception concernant les endotoxines des germes Gram-négatifs, montrant, à la fois, le rôle que peuvent jouer les neurotoxines dans le tableau symptomatologique des infections dues à ces germes.

Nous avons travaillé sur 21 souches de colibacilles, parmi lesquelles figuraient des souches fraîchement isolées à partir d'urocultures, des souches conservées dans la collection de l'Institut « Dr I. Cantacuzino » et des souches isolées dans des syndromes toxicoseptiques.

A partir de toutes ces souches, nous avons réussi à extraire des neurotoxines en quantités variables par une méthode décrite ailleurs ([1]). Ces préparations représentent les neurotoxines brutes qui ont une constitution lipoprotéique avec de petites quantités de substances réductrices. Par conservation à la glacière, une importante quantité de substances lipidiques s'insolubilise; après leur élimination, les qualités toxiques et sérologiques du produit ne changent pas.

La toxicité (DLM) pour la Souris (18-20 g) varie selon les souches entre 0,07 et 0,25 mg d'azote par voie intrapéritonéale. La voie intraveineuse est environ quatre fois plus efficace que la voie intrapéritonéale et l'on observe des paralysies du train postérieur.

Les lapins sont beaucoup plus sensibles que les souris. Suivant la dose administrée, la mort peut survenir en quelques heures on tardivement avec parésies transitoires, mais avec amaigrissement et cachexie considérables, phénomènes qui furent d'ailleurs décrits en détail par Vincent et par Baruk ([4]).

Pour un colibacille de collection — variante S — nous avons constaté que la neurotoxine engendre, chez le Lapin, des anticorps qui réagissent avec l'antigène glucidolipidopolypeptidique, mais ne donne pas de réactions avec le lipopolysaccharide du germe homologue.

Par hydrolyse acide ménagée de l'endotoxine O glucidolipidopolypeptidique, nous avons réussi à obtenir une fraction lipoprotéique thermolabile, antigénique, qui a gardé un net degré de toxicité pour la Souris et qui donne des réactions de précipitation en gel d'agar avec le sérum antineurotoxine. Le sérum anti, préparé avec cette fraction, précipite également la neurotoxine.

Parmi les souches étudiées, nous en avons trouvé certaines dont les neurotoxines ont présenté des réactions sérologiques croisées (*Coli* $O_{55}B_5$ avec *Coli* Bruxelles de Bordet et Ciucă d'une part et *Coli* $O_{127}B_8$, $O_{111}B_4$, $O_{126}B_{14}$, d'autre part).

D'après les résultats que Vincent avait obtenus en 1925 chez le Colibacille, nous croyons que son endotoxine thermostable était l'endotoxine glucidolipidopolypeptidique ou le lipopolysaccharide, tandis que la neurotoxine thermolabile était la fraction lipoprotéique de ce complexe.

(1) *Arch. Roumaines Path. Exp. et de Microbiol.*, 20, 1961, p. 399; 21, 1962, p. 31.
(2) *Brit. J. Exp. Pathol.*, 34, 1953, p. 202.
(3) *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1624; 187, 1928, p. 787.
(4) H. BARUK, *Psychiatrie médicale*, Masson et Cie, Paris, 1938.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 SEPTEMBRE 1962

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Lucien Plantefol** signale la présence de M. **I. V. Newman**, professeur de botanique à l'Université de Sydney. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont remis ou adressés en hommage à l'Académie :

par M. **Robert Courrier**, le volume XII des *Rendiconti* de l'Accademia Nazionale dei XL contenant la *Celebrazione del primo centenario della legge degli atomi di Stanislao Cannizzaro organizzata dall'Accademia Nazionale dei XL e dalla Societa Chimica Italiana. Roma*, 14 *dicembre* 1960;

par M. **Edmond Sergent**, le *Rapport sur le fonctionnement de l'Institut Pasteur d'Algérie en* 1960.

M. **Jacques Bourcart** offre à l'Académie un volume donnant les résultats du Colloque de Villefranche-sur-Mer (4-8 avril 1962) consacré à l'*Océanographie* (*Géologie et Géophysique*) *de la Méditerranée occidentale*, organisé par le C. N. R. S.

Après une introduction résumant les travaux qui ont été entrepris sous sa direction à Villefranche de 1947 à 1961, le Volume contient une étude :

1. Des substances humiques des vases marines par Joaquin Ros;

2. De la vitesse des dépôts des vases de la rade par la méthode du C_{14} (1 m par 500 ans);

3. Des méthodes de mesure des courants près du fond par grandes profondeurs;

4. De ces mesures dans le Canal de Capraïa;

5. Quelques problèmes d'équipement en Océanographie physique du bâtiment océanographique *Origny*;

6. Projet d'une étude des propriétés acoustiques du fond de la mer;

7. Sédimentation au large de Concarneau;

8. Structures de plages à caractère périodique et leur rôle dans la morphologie littorale;

9. Observations sur les échanges par diffusion entre les sédiments et l'eau de mer qui les recouvre;

10. Les canyons de la côte catalane. Aperçus de nos connaissances et programme de recherches;

11. Programme de recherches d'océanographie géologique et de sédimentologie de l'Institut de Géologie de la Faculté des Sciences de Montpellier;

12. Microfaune et faciès du Pliocène;

13. Accidents de terrain en mer de Ligurie;

14. Paléogéographie dynamique de la Méditerranée et de sa bordure, le rôle des phases ponto-plio-quaternaires;

15. Remarques sur divers types de sédiments sous-marins en Méditerranée et leur radioactivité;

16. Travaux du Laboratoire de Géologie sous-marine concernant le grand carottage effectué sur le Précontinent de la région niçoise;

17. Identification directe des nuclides radioactifs dans l'eau de mer par spectrographie γ;

18. Essai d'analyse de la radioactivité de l'Éponge *Hercynia variabilis*;

19. Remarques sur l'état actuel de nos connaissances hydrologiques des eaux en mer Ligure;

20. Les applications de la Géologie sous-marine;

21. Propositions de normalisations en analyse texturale des sédiments;

22. Résumé des communications faites au Colloque.

L'Ouvrage suivant est transmis par M. **Robert Courrier** :

Faune de Madagascar. XIII. *La zoogéographie de Madagascar et des îles voisines*, par Renaud Paulian.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Verband deutscher physikalischer Gesellschaften. *Einladung zur Physikertagung Stuttgart vom* 24 *bis* 28 *September* 1962 *und zur satzungsgemässen ordentlichen Mitgliederversammlung am Donnerstag* 27 *September*. 9 *Uhr in der Liederhalle in Stuttgart.*

2° Central Drug research Institute, Lucknow. *Chemotherapy. A Symposium held at Central Drug research Institute, Lucknow. November*, 2-4 1958.

3° *Symposium on nutrition and cardio-vascular disease for the tenth Pacific Science Congress* (Août-Septembre 1961).

4° *An immunological method for the assay of human chorionic gonadotrophin.* Akademisk Avhandling av LEIF WIDE.

5° A. SCHMITT. 1° *Détermination de la fonction homographique à partir de données expérimentales en surnombre, les abscisses étant en progression arithmétique*; 2° *Représentation d'une série expérimentale par une fonction de la forme* $y = a + be^{\alpha x}$.

6° Academia Republicii populare Romîne. Biblioteca de biologie vegetală. I. E. I. NYĂRĂDY. *Flora și vegetatia muntilor retezat.*

7° Id. Biblioteca de geologie și paleontologie. I. NICOLAS MÉSZÁROS. *Fauna de moluște a depozitelor paleogene din Nord-Vestul Transilvaniei.*

8° Id. Id. III. RĂZVAN GIVULESCU. *Flora pliocenă de la Cornitel (Reg. Oradea).*

9° Id. Biblioteca științelor tehnice. I. *Hidro-aerodinamica lubrificatiei*, de N. TIPEI.

Il signale également un ouvrage multicopié :

Dixième Congrès scientifique du Pacifique. *Symposium sur l'amélioration des cultures tropicales* (août-septembre 1961).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MAGNÉTISME COSMIQUE. — *Sur le magnétisme lunaire.*
Note de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur discute la possibilité théorique d'un magnétisme lunaire et étend la conclusion aux planètes naines terrestres.

Lunik II, qui a percuté la Lune le 14 septembre 1959, était porteur d'un magnétomètre à protons sensible à 1 mgauss, mais celui-ci n'a accusé l'existence d'aucun champ magnétique au voisinage de la surface ([1]). Cette absence était confirmée par le fait que l'intensité des rayons cosmiques y était la même qu'aux grandes distances, montrant qu'aucune accumulation magnétique n'y était réalisée.

D'autre part, la chevelure de lignes de force d'un corps céleste aimanté, passant entre le Soleil et la Terre, constituerait un vaste écran pour les rayonnements corpusculaires solaires en réduisant l'agitation géomagnétique.

Sucksdorff ([2]), utilisant la statistique de Sodankylä (1914-1934), avait reconnu une baisse de 12 % lors des conjonctions inférieures de Mercure et de la Lune et de 38 % dans le cas de Vénus. Cependant, les éclipses de Soleil ne montrent pas d'effet magnétique. Nous l'avons vérifié, une fois de plus, le 15 février 1961 à Bagnères, dans la zone de quasi-totalité (95 %).

D'après la théorie gyromagnétique ([3]), la Lune devrait posséder un moment magnétique M proportionnel à son moment de rotation U et égal à 10^{-15} U soit $10^{-15} \times 23.10^{35} = 2,3.10^{21}$ C. G. S., produisant un champ polaire de 1 mgauss. D'après les théories magnétohydrodynamiques, elle devrait se comporter comme une dynamo self-excitée. La Mécanique céleste et la Géochimie montrent qu'elle est essentiellement constituée d'une sphère homogène de Sima. Le point de fusion des roches péridotites se plaçant entre 1205°C (fayalite) et 1890°C (forstérite), leur radioactivité naturelle fait qu'elles y seraient à l'état fondu et l'on sait que ces silicates sont alors doués d'une conductivité électrique élevée.

La radioactivité de ces roches nous est donnée par la teneur en uranium, thorium et potassium des péridots terrestres et des météorites pierreuses, de nature chimique analogue. Les analyses statistiques indiquent une activité thermique voisine de $q = 1,5.10^{-14}$ cal.g^{-1}.s^{-1}. La puissance thermique de la Lune serait de 10^{12} cal/s. En l'absence de courants de convection

internes et en attribuant au milieu la conductivité thermique moyenne $K = 3.10^{-3}$ C. G. S., des laves et des basaltes, la température centrale atteindrait 8 000°C. Mais le gradient thermique et l'état de fusion provoquent un état convectif amenant la chaleur sous la croûte et la température centrale est bien moins élevée. La Lune, tout en présentant une rigidité mécanique très élevée, due aux forces gravitationnelles, n'en est pas moins, — tout comme notre Globe, — fondue dans la presque totalité de sa masse et les considérations magnétohydrodynamiques lui sont aussi applicables.

La théorie gyromagnétique n'a pas été retenue et nous avons montré [4] que les hypothèses magnétohydrodynamiques étaient numériquement inadéquates dans le cas de notre Globe, l'énergie thermique disponible étant très inférieure à l'énergie magnétique observée $M^2/3R^3 = 9{,}5.10^{24}$ ergs. Le moment magnétique maximal que pourrait posséder la Lune, en admettant un rendement énergétique intégral de la machine hydromagnétique, serait égal à $2{,}5.10^{22}$ C. G. S., correspondant à un champ équatorial de 5 mgauss. Avec un rendement plausible de 1 %, ce champ se réduirait à 50 γ, valeur échappant à la mesure. Ces théories ne sauraient rendre compte d'un champ mesurable, de l'ordre du champ terrestre.

Un magnétisme lunaire notable ne saurait donc se concevoir que dans l'hypothèse ferromagnétique. L'aspect de notre satellite montre qu'il a été le siège — tout comme la surface terrestre, — d'un intense paléovolcanisme, peu de temps après sa séparation de la Terre.

Nous avons montré [5] comment le refroidissement de la lithosphère s'était accompagné de la production de la vapeur d'eau et de magnétite, et comment celle-ci s'était aimantée, au-dessous de son point de Curie (580°C), dans le champ magnétique cosmique de l'émission électronique du Soleil. Le moment magnétique de la Lune serait proportionnel à la teneur en magnétite des laves sombres inondant les mers lunaires, — comme elles ont inondé nos fosses océaniques — et à l'épaisseur de la croûte, dont la température est inférieure à 580°C.

Or la Lune est, thermiquement, relativement plus active que la Terre, puisqu'elle ne renferme pas de noyau de ferronickel à faible radioactivité, et qu'elle se comporte comme une sphère homogène de Sima empruntée à notre lithosphère. Cette simple remarque exclut aussi, comme inadéquates, les théories relatives à la structure interne du Globe qui n'accordent pas au Sima la grande épaisseur (1200 km) exigée par la Mécanique céleste et l'abondance cosmique des éléments (rapport Si/Mg).

Le flux thermique superficiel lunaire Φ est ainsi 3 fois plus grand que le flux géothermique et égal à 3 μcal.cm^{-2}.s^{-1}. Le gradient thermique lunaire serait $d\theta/dx = \Phi/K = 10^{-3}$.°C/cm, soit de 1°C pour 10 m. Le point de Curie de la magnétite y serait atteint à 5,8 km de profondeur. Nous avions ainsi prévu en 1947 [6] un moment lunaire de 10^{24} C. G. S. produisant un champ de l'ordre du champ terrestre.

Si la Terre et la Lune étaient des sphères homothétiques, la chaleur interne étant un effet de volume (en R^3) et le rayonnement un effet de surface (en R^2), le flux thermique serait proportionnel au rayon. Il serait 3,7 fois plus grand sur la Terre que sur la Lune. Nous voyons, au contraire, que le flux lunaire est 3 fois plus grand. Cela est dû à leur structure interne différente et au fait que pour notre Globe, 1/16 seulement de la chaleur produite est transmise par conduction, la plus grande partie étant attribuable au volcanisme et au thermalisme. La Lune étant privée d'hydrosphère, ne présente pas de volcanisme et toute la chaleur interne est dissipée par conduction superficielle.

Il faut ajouter que la longueur des jours et le fait que la région insolée, ayant le Soleil au zénith, atteint une température de 127°C, pourraient retarder le refroidissement. La chaleur due à la radioactivité artificielle provoquée par le rayonnement cosmique, constatée sur les météorites fraîchement tombées, est négligeable. Mais la surface est vraisemblablement recouverte d'une épaisse couche de cendres volcaniques thermo-isolantes, car la température « radioélectrique » sous-jacente est de — 23°C.

Le fait que la Lune ne présente pas de ferromagnétisme superficiel comparable à celui de la Terre est dû à ce que le point de Curie y serait atteint à moins de 5,8 km de profondeur, au lieu d'une trentaine de kilomètres sous nos océans et probablement aussi à une teneur moindre en magnétite, par suite d'une réduction insuffisante.

Ces considérations sont applicables à Mercure et à Mars, planètes dénuées d'hydrosphère et partant, de volcanisme. Mais la planète Vénus, très analogue à la nôtre, a une masse suffisante pour avoir retenu son hydrosphère primitive. Elle pourrait présenter un volcanisme comparable à celui de notre Globe et, par conséquent, être superficiellement ferromagnétique et douée d'un moment magnétique supérieur à celui de la Terre, par suite de sa proximité du Soleil. L'observation d'une forte activité aurorale sur son hémisphère obscur confirme la réalité de ce moment magnétique.

(1) S. Sh. Dolginov, E. G. Eroshenko, L. N. Zhuzgov et N. V. Pushkov, Геомагнетизм и Азрономия, 1, 1961, p. 21.

(2) E. Sucksdorff, *Sond. Sitz. Akad. Wiss.*, Helsinki Geophysica, 5, 1956, p. 101-115.

(3) P. M. S. Blackett, *Nature*, 159, 1947, p. 658-666.

(4) A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1449.

(5) A. Dauvillier, *Le volcanisme lunaire et terrestre*, 1 volume, 300 pages, Albin-Michel, Paris, 1958.

(6) A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 839.

(*Observatoire du Pic du Midi.*)

BIOLOGIE. — *Induction gamétique chez les Hydres d'eau douce par la méthode des greffes en parabiose.* Note de M. **Paul Brien.**

La reproduction sexuée pose trois problèmes primordiaux distincts : l'origine des cellules germinales, le déterminisme de leur mise en gamétogenèse, celui de leur orientation sexuelle.

Les Hydres d'eau douce par leur structure — la plus simple que puisse avoir un métazoaire — par leur physiologie qui se limite aux fonctions fondamentales, semblent être favorables à l'étude de ces trois aspects de la biologie sexuelle.

On a cru découvrir les facteurs qui provoquent l'apparition des cellules germinales et le déclenchement de la gamétogenèse dans l'inanition à laquelle les Hydres peuvent être contraintes (Withney, 1909), dans les conditions physicochimiques de l'eau de culture : la température ou encore la tension en CO_2 (pH CO_2) [Loomis et Lenhoff, (1), 1961].

Cependant, les greffes, en parabiose [E. Pirard, (4), 1961], entre deux Hydres (*H. fusca*) de sexe différent, montrent que la sexualité s'y déroule selon des processus qui se rapprochent de ce qu'on en connaît chez les Vertébrés. L'orientation sexuelle est déterminée par des facteurs biochimiques propres à l'état physiologique sexuel des Hydres associées et qui, élaborés dès que la gamétogenèse est déclenchée, diffusent, par contact des tissus, à la façon de substances hormonales. Signalons que dans ces cas de parabiose, la masculinisation est prépondérante et se généralise aux deux Hydres génétiquement de sexe différent [(4), 1961; (5), 1962].

La même méthode permet de montrer que la mise en gamétogenèse répond également à des facteurs physiologiques.

Certaines espèces d'Hydres (*H. fusca*, *H. pirardi*) se reproduisent indéfiniment et exclusivement par bourgeonnement à la température de 19°. Placées à des températures inférieures à 10°, elles entrent aussitôt et synchroniquement en gamétogenèse, sans que l'on puisse considérer la température comme le facteur déterminant direct de la sexualité [P. Brien (2), 1949, — 50, — 51; (3), 1961].

Si l'on maintient les Hydres à 8°, la gamétogenèse continue, les Hydres s'épuisent, entrent en phase postgamétique, s'amenuisent, se dégradent, meurent en se désagrégeant [(2) 1949; (3), 1961]. Lorsque les polypes, en gamétogenèse ou dans la phase de dégradation postgamétique, sont reportés à 19°, les cellules gamétiques s'histolysent, l'animal reprend son aspect normal, sa croissance et sa propagation asexuée par bourgeonnement [P. Brien, (3), 1961]. C'est la technique employée pour séparer les lignées mâles et femelles dans cette espèce gonochorique sans dimorphisme sexuel secondaire apparent.

Dans l'espèce *H. fusca* cependant, certains individus placés en gamétogenèse à 8°, résistent à la dégradation postgamétique qui est généralement mortelle. Ils se reconstituent, au contraire, se nourrissent, grandissent, bourgeonnent sans plus jamais manifester de sexualité à quelque température que ce soit. Ces Polypes et leurs descendants sont devenus asexués à 8°, comme des Hydres normales le sont à 19°. Leur asexualité se maintient si les polypes sont reportés à 19°, pendant une semaine, ensuite replacés, à 8°.

Qu'advient-il si ces Hydres asexuées à 8°, sont mises en parabiose, par greffe longitudinale, avec des Hydres sexuées normales. L'opération peut se faire de deux façons : 1° en greffant des Hydres asexuées à 8° avec des Hydres normales femelles à 8°; 2° avec des Hydres normales mâles à 8°. La régulation s'effectue toujours sans qu'il y ait échange, ni migration des cellules, ni interpénétration des tissus en contiguïté et en continuité. Quatre ou six jours après la régulation, les Hydres greffées à 19°, sont reportées à 8° pour être mises en gamétogenèse. Des témoins asexués et normaux (♂ et ♀) sont traités exactement dans les mêmes conditions et se comportent comme il est prévu : les asexués restent asexués, les normaux présentent soit la spermatogenèse, soit l'ovogenèse.

Les Hydres greffées, constituées chacune par l'association d'une Hydre asexuée avec une Hydre normale, entrent en gamétogenèse. Celle-ci se manifeste d'abord sur la face de la colonne correspondant à l'Hydre normale, et souvent avec un léger retard par rapport aux témoins sexués. Elle s'étend ensuite et insensiblement à la face correspondant à l'Hydre asexuée, avec des modalités individuelles, mais toujours selon un gradient qui va décroissant à partir deux lignes de suture.

La mise en état gamétique de la portion asexuée à 8° est exclusivement provoquée par le contact avec la portion normalement sexuée à 8°. L'induction gamétique ne peut se produire que si les Hydres sont unies par les régions de la colonne susceptibles d'entrer en gamétogenèse. Si la greffe les joint, à la façon de monstres doubles, exclusivement par la région sous hypostomiale — qui est la zone de croissance et échappe toujours à la gamétogenèse — aucune induction gamétique n'est transmise à l'Hydre asexuée.

La propagation progressive de l'état physiologique gamétogénétique de la portion sexuée à la portion asexuée qui se fait par contact direct, est fonction de l'espace à parcourir. Elle se présente comme une diffusion d'un complexe biochimique — comparable à une hormone sexuelle — élaboré par la paroi en gamétogenèse spontanée, vers la paroi en gamétogenèse induite.

Si des facteurs extérieurs peuvent exercer quelque influence, celle-ci est un adjuvant aux véritables facteurs gamétiques physiologiques dont les expériences de parabiose révèlent l'existence.

Il est non moins remarquable de constater que l'induction gamétique se fait selon l'orientation sexuelle de l'Hydre inductrice; ce sera une ovogenèse si celle-ci est femelle, une spermatogenèse si elle est mâle. Quelle que soit la qualité génétique des Hydres asexuées à 8°, il faut en conclure comme précédemment [(4), 1961; (5), 1962] que les cellules interstitielles, en devenant germinales, sont indifféremment des spermatogonies ou des ovogonies. Leur orientation sexuelle dépend de l'état physiologique, propre ou imposé, de l'Hydre qui les engendre.

(1) H. D. LENHOFF et W. F. LOOMIS, *The biology of Hydra*, 1961.

(2) *Bull. Biol. France et Belg.*, 83, n° 4, 1949, p. 294-395; *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 81, 1950; 82, 1951.

(3) *Bull. Biol. France et Belg.*, 95, n° 2, 1961, p. 301-363.

(4) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1997.

(5) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2902.

(*Laboratoire de Zoologie et de Biologie animale, Faculté des Sciences, Bruxelles.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS

ALGÈBRE. — *Treillis d'idéaux et structure d'anneaux.*

Note (*) de Mlle **Marie-Paule Brameret**, présentée par M. Gaston Julia.

Cette Note a pour objet la détermination des anneaux nilpotents dont le treillis des idéaux est totalement ordonné.

Soit A un anneau; nous notons A^n l'idéal engendré par les produits de n éléments de A. L'anneau A est nilpotent s'il existe un entier $h > 1$, pour lequel $A^h = 0$; l'ordre de nilpotence de A est le plus petit des entiers positifs h pour lesquels l'idéal A^h est nul.

Nous disons qu'un anneau satisfait à la *condition* (C) si le treillis de ses idéaux est totalement ordonné.

Lemme 1. — *Si un anneau* A *vérifie la condition* (C), *pour tout couple d'éléments x et y de* A, *on a*

$$xy - yx \in A^n.$$

Corollaire. — *Un anneau nilpotent qui vérifie la condition* (C) *est commutatif.*

Tout sous-groupe complètement invariant du groupe additif A_+ d'un anneau A est le groupe additif d'un idéal de A.

Par suite, un anneau A vérifie la condition (C) dès que le treillis des sous-groupes de A_+ est totalement ordonné, c'est-à-dire dès que A_+ est un groupe cyclique d'ordre p^k (k étant un entier positif et p un nombre premier) ou bien un groupe quasi cyclique [1]. Dans ce cas, nous dirons que l'anneau A vérifie trivialement la condition (C).

Théorème. — *Si un anneau nilpotent* A, *dont l'ordre de nilpotence est k, vérifie non trivialement la condition* (C), *on a :*

1° $k > 2$;

2° *Pour $i = 1, 2, \ldots, k-1$, le groupe additif de l'anneau quotient A^i/A^{i+1} est un groupe cyclique d'ordre p, où p est un nombre premier indépendant de i.*

Pour la démonstration, on utilise les résultats obtenus dans [2] et le lemme suivant :

Lemme 2. — *Si* A *est un anneau dont le groupe additif est périodique et non réduit, alors* A *vérifie la condition* (C) *si et seulement si A_+ est quasi cyclique.*

Démonstration du théorème 1. — Pour $i = 1, 2, \ldots, k-1$, l'anneau A^i/A^{i+1} vérifie trivialement la condition (C); par suite, A_+ est un groupe périodique,

et, d'après ([2]), A_+ est un p-groupe. Puisqu'il n'est pas quasi cyclique, le p-groupe A_+ est borné. Le groupe additif de chacun des anneaux A^i/A^{i+1} est cyclique. Donc A est fini.

Le groupe A_+ n'étant pas cyclique, k est différent de 2.

On montre successivement que A_+^{k-1} est un groupe cyclique d'ordre p, que A_+^{k-2} est somme directe de deux groupes cycliques d'ordre p, et que si, pour un entier j, $1 < j < k$, le groupe additif de l'anneau A/A^j est cyclique, alors $j = 2$.

Supposant ensuite que pour un entier i, $1 \leq i \leq k - 1$, le groupe additif de l'anneau A^i/A^{i+1} est un groupe cyclique d'ordre p^n, où $n > 1$, on en déduit que $i = 1$. Mais, alors, le groupe additif de l'anneau $A' = A/A^3$ n'étant pas cyclique, A'^2_+ est un groupe cyclique d'ordre p, A'_+ est somme directe de deux groupes cycliques d'ordre p et $(A/A^2)_+$, qui est isomorphe à $(A'/A'^2)_+$ est un groupe cyclique d'ordre p, ce qui contredit l'hypothèse faite sur n.

THÉORÈME 2. — *Soit* A *un anneau nilpotent, dont l'ordre de nilpotence est k; si, pour* $i = 1, 2, \ldots, k - 1$, *le groupe additif de l'anneau* A^i/A^{i+1} *est un groupe cyclique d'ordre p (p premier), les seuls idéaux de l'anneau* A *sont les* A^i.

En effet, si I est un idéal non nul de l'anneau A, il existe un entier i, $1 \leq i \leq k - 1$, pour lequel :

$$I \subseteq A^i \quad \text{et} \quad I \not\subseteq A^{i-1}.$$

Par suite, A^i coïncide avec l'idéal $A^{i+1} + I$, engendré par A^{i+1} et I.

En utilisant le fait que A est nilpotent et la structure de demi-groupe réticulé ([3]) dont est muni l'ensemble des idéaux d'un anneau, on montre que I contient A^{i+1} et, par suite, I coïncide avec A^i.

(*) Séance du 10 septembre 1962.

([1]) L. FUCHS, *Abelian Groups*, 1958.

([2]) M.-P. BRAMERET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1369.

([3]) M.-L. DUBREIL-JACOTIN, L. LESIEUR et R. CROISOT, *Cahiers scientifiques*, 21, Gauthier-Villars, Paris, 1953.

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Les équations de la magnétohydrodynamique relativiste*. Note (*) de M. **Mircea Zăgănescu** et **Gheorghe Drecin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Considérons un milieu de conductivité σ dont les particules se déplacent avec la vitesse v dans un champ électromagnétique $\vec{E}$, $\vec{H}$. La densité du courant de conduction en un point quelconque du milieu est donnée par

$$\vec{j} = \sigma\left(\vec{E} + \frac{1}{c}[\vec{v}, \vec{H}]\right). \tag{1}$$

Les équations d'Euler, qui constituent les équations fondamentales de la magnétohydrodynamique non relativiste s'écrivent

$$\rho\frac{d\vec{v}}{dt} = -\operatorname{grad} p + \rho\vec{g} + \vec{F} + \frac{1}{c}[\vec{j}, \vec{H}], \tag{2}$$

où $\vec{g}$ est l'accélération gravitationnelle. Dans le cas d'un fluide visqueux,

$$\vec{F} = \rho\nu\,\Delta\vec{v}, \tag{3}$$

où ν est la viscosité cinématique.

Passant aux équations relativistes correspondantes, nous introduisons, d'après Mandelstamm-Tamm [1], le tenseur de la conductivité $\sigma_{\alpha\beta\gamma}$ ayant, la propriété que, dans le système au repos momentané, les composantes σ_{114}, σ_{224}, σ_{334} sont les seules composantes différentes de zéro, et égales à σ

$$\sigma_{114} = \sigma_{224} = \sigma_{334} = \sigma. \tag{4}$$

Par rapport à une transformation de Lorentz, les $\sigma_{\alpha\beta\gamma}$ se transforment d'après la loi

$$\sigma'_{\mu\nu\rho} = a_{\mu\alpha}\,a_{\nu\beta}\,a_{\rho\gamma}\,\sigma_{\alpha\beta\gamma}. \tag{5}$$

On voit facilement que l'équation relativiste correspondant à (1) est

$$j_\alpha = \sigma_{\alpha\beta\gamma}F_{\beta\gamma}. \tag{6}$$

D'autre part, le quadrivecteur densité de force s'écrit

$$f_\mu = F_{\mu\alpha}\,j_\alpha. \tag{7}$$

De (6) et (7), il résulte que

$$f_\mu = F_{\mu\alpha}\sigma_{\alpha\beta\gamma}F_{\beta\gamma}. \tag{8}$$

Écrivons alors les équations d'Euler relativistes

$$\rho_0\frac{du_\mu}{d\tau} = -\frac{\partial p}{\partial x_\mu} + F_{\mu\alpha}\sigma_{\alpha\beta\gamma}F_{\beta\gamma}, \tag{9}$$

où

$$u_\mu = \frac{dx_\mu}{d\tau} \tag{10}$$

sont les composantes du quadrivecteur vitesse, et

$$d\tau^2 = c^2\,dt^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2. \tag{11}$$

Les équations (9) sont les équations relativistes de la magnétohydrodynamique dans le cas où l'on néglige les forces gravitationnelles ainsi que celles dues à la viscosité. Mais on peut prendre aussi celles-ci en considération. Nous supposerons, à cet effet, le champ gravitationnel assez faible pour que l'approximation de Fock (²) soit valable. Alors le tenseur de l'énergie-impulsion du fluide en mouvement dans le champ gravitationnel a les composantes suivantes :

$$c^2\mathrm{T}^{00} = \rho\left[1 + \frac{1}{c^2}\left(\frac{1}{2}v^2 + p - \mathrm{U}\right)\right], \tag{12}$$

$$c^2\mathrm{T}^{0i} = \rho v_i\left[1 + \frac{1}{c^2}\left(\frac{1}{2}v^2 + p - \mathrm{U}\right)\right] - \frac{1}{c^2}p_{ik}v_k, \tag{13}$$

$$c^2\mathrm{T}^{ik} = \rho v_i v_k - p_{ik}, \tag{14}$$

où ρ est la densité de la matière en mouvement, v_i sont les composantes de la vitesse, et U est le potentiel du champ gravitationnel. Les équations du mouvement s'écrivent alors

$$\nabla_\nu \mathrm{T}^{\mu\nu} = \mathrm{F}^{\mu\alpha}\sigma_{\alpha\beta\gamma}\mathrm{F}^{\beta\gamma}, \tag{15}$$

où

$$\nabla_\nu \mathrm{T}^{\mu\nu} = \frac{\partial \mathrm{T}^{\mu\nu}}{\partial x^\nu} + \Gamma^\mu_{\alpha\beta}\mathrm{T}^{\alpha\beta} + \Gamma^\alpha_{\nu\alpha}\mathrm{T}^{\mu\nu}, \tag{16}$$

$\Gamma^\mu_{\alpha\beta}$ étant les symboles de Christoffel de seconde espèce.

Dans le cas du fluide parfait, $p_{ik} = 0$ ($i, k = 1, 2, 3$). Mais si l'on tient compte de la viscosité, on peut écrire

$$p_{ik} = -\mu\frac{\partial v_i}{\partial x_k}, \tag{17}$$

$\mu = \rho\nu$ étant la viscosité dynamique.

Les équations (15) représentent alors les équations complètes de la magnétohydrodynamique relativiste dans l'approximation de Fock.

(*) Séance du 20 août 1962.

(¹) L. MANDELSTAMM et J. TAMM, *Math. Ann.*, 25, 1926, p. 154.

(²) V. A. FOK, *La théorie de l'espace, du temps et de la gravitation*, p. 293 et 299 (en langue russe), Moscou, 1955.

Facultatea de Matematică-Fizică, Timişoara, Roumanie.)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur l'équilibre thermique des électrons dans la chromosphère.* Note de Mme **Suzanne Souffrin**, présentée par M. André Danjon.

On cherche à déterminer par un bilan d'énergie la différence de température des électrons et des ions dans la chromosphère en faisant des hypothèses simplificatrices sur le rayonnement et les particules. On trouve qu'elle est négligeable.

Dans la chromosphère, les électrons reçoivent leur énergie d'une part des ions et des atomes, d'autre part du rayonnement qu'on sait ne pas être en équilibre avec les particules. Il faut donc vérifier que leur température cinétique est égale à celle des atomes et des ions ainsi qu'on a coutume de l'admettre.

Pour une étude qualitative, il suffit de considérer le modèle suivant : une atmosphère d'hydrogène dont les atomes sont réduits à deux niveaux et un continu (L_α et continu de Lyman) soumise à un champ de rayonnement tel que

a. pour les transitions niveaux liés $\rightleftharpoons$ continu, la distribution d'intensité est représentée par une fonction de Planck à la température 5 000°, avec un facteur de dilution 1/2;

b. la microréversibilité des transitions radiatives $1 \rightleftharpoons 2$ est assurée. Ces deux hypothèses ont été faites dans le but d'éviter d'avoir à résoudre simultanément les équations d'équilibre statistique et l'équation de transfert. Enfin, on a négligé le rayonnement par « bremstrahlung ».

Écrivons que la variation d'énergie électronique moyenne par unité de temps est nulle :

$$D\left(\frac{3}{2}kT_e\right) = 0 \tag{1}$$

et explicitons les contributions D_i des différents processus.

1. Collisions élastiques. — Remarquons que les collisions électrons-électrons n'interviennent pas dans l'équation d'énergie.

a. Collisions électrons-atomes. — Admettant que le potentiel d'interaction entre électrons et atomes est un potentiel de dipôle induit, et utilisant les valeurs propres de l'opérateur de collision calculées par J. Naze [1], on peut mettre la contribution à D sous la forme

$$D_{1a}\left(\frac{3kT_e}{2}\right) = 1,55.10^{-26}\,N_a(T_a - T_e), \tag{2}$$

N_a, T_a et N_e, T_e sont les densités numériques et les températures des atomes et des électrons respectivement.

b. Collisions électrons-ions. — Le potentiel d'interaction étant coulombien, la contribution correspondante est, d'après Spitzer ([2]) :

$$(2') \qquad D_{1b}\left(\frac{3kT_e}{2}\right) = 0,87.10^{-17} N_e (T_a - T_e) T_e^{-\frac{3}{2}}.$$

2. Ionisations et recombinaisons par collisions. — En prenant comme section efficace la section calculée classiquement, la variation d'énergie électronique moyenne s'écrit

$$(3) \qquad D_2\left(\frac{3KT_e}{2}\right) = -\frac{7,34.10^{-16}}{T_e^{\frac{1}{2}}} \sum_{n=1,2} N_n\left(1-\frac{1}{b_n}\right)$$
$$\times\left[\exp\left(-\frac{\chi_1}{n^2kT_e}\right) - E_1\left(-\frac{\chi_1}{n^2kT_e}\right)\frac{\chi_1}{n^2kT_e}\right],$$

où b_n est défini par la relation

$$\frac{N_n}{b_n} = 2,07.10^{-16} N_e^2 n^2 T_e^{-\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{\chi_1}{n^2kT_e}\right) \quad ([3]).$$

χ_1 est l'énergie d'ionisation à partir du premier niveau, N_1 et N_2 sont les populations des niveaux 1 et 2.

3. Photoionisations et captures radiatives. — Dans les conditions du problème

$$(4) \quad D_3\left(\frac{3kT_e}{2}\right) = \frac{0,838.10^{-1}}{N_e}\left[(0,42.10^{-10}N_1 + 1,3.10^{-6}N_2)\right.$$
$$\left. - \sum_{n=1,2}\frac{N_n}{b_n}\left(\frac{n^2kT_e}{\chi_1}\exp\left(-\frac{\chi_1}{n^2kT_e}\right) - E_1\left(-\frac{\chi_1}{n^2kT_e}\right)\right)\right].$$

4. Collisions inélastiques et superélastiques. — Pour avoir une forme simple de la section efficace de L_α, on s'est reporté aux résultats expérimentaux de Fite et Brackmann ([4]) ; dans le domaine d'énergie intéressant, l'expression $(\pi a_0^2/20)[(mv^2/2) - \chi_{12}]$ (où $mv^2/2$ est l'énergie de l'électron incident, χ_{12} l'énergie d'excitation de L_α, a_0 le rayon de l'atome de Bohr) fournit une bonne approximation. Par conséquent, la contribution de ces processus peut se mettre sous la forme

$$(5) \qquad D_4\left(\frac{3kT_e}{2}\right) = 1,01.10^{-21} T_e^{\frac{1}{2}}\left(1 + \frac{2kT_e}{\chi_{12}}\right)\left[\frac{N_2}{8} - N_1 \exp\left(-\frac{\chi_{12}}{kT_e}\right)\right].$$

5. Enfin, pour déterminer les populations des niveaux 1 et 2, nous avons résolu les équations d'équilibre statistique pour ces niveaux, et adopté les valeurs $N_e(T_e)$ calculées par Athay, Thomas, Menzel, Pecker ([5]).

L'équation (1) obtenue en sommant les contributions données par (2), (2'), (3), (4), (5) permet de déterminer les valeurs de $T_a - T_e$ pour différentes valeurs de T_e.

Le gain d'énergie des électrons par ionisations et captures radiatives est positif : il est essentiellement dû aux photoionisations à partir du

deuxième niveau. D'autre part, les contributions des excitations et des ionisations par collisions sont du même ordre, les processus inverses étant négligeables. Enfin, l'équipartition entre les particules « lourdes » et les électrons est réalisée par les collisions électrons-ions, les collisions électrons-atomes leur devenant comparables seulement aux faibles températures (de l'ordre de 6 000°). La différence $T_a - T_e$ est très faible (de l'ordre de 1°) et à peu près constante.

Cette différence varie approximativement comme N_a/N_e^2 : elle pourrait donc être notablement plus importante dans une atmosphère moins ionisée.

(1) J. NAZE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 651 et 854.

(2) L. SPITZER, *Physics of fully ionized gases*, Interscience publishers, Inc. New York, 1956.

(3) R. G. ATHAY et R. N. THOMAS, *Physics of the solar chromosphere*, Interscience publishers, New York, London.

(4) W. L. FITE et B. T. BRACKMANN, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1151.

(5) R. G. ATHAY, D. H. MENZEL, J. C. PECKER et R. N. THOMAS, *Ap. J.*, suppl., 1re série, p. 505.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Structure hyperfine de l'ion positif de la phénothiazine, obtenu par oxydation sulfurique.* Note (*)

de MM. **Didier Gagnaire, Henri Lemaire, André Rassat** et **Pierre Servoz-Gavin**, transmise par M. Louis Néel.

L'oxydation sulfurique de la phénothiazine conduit à un cation radicalaire, étudié par résonance paramagnétique électronique. Suivant la valeur du champ de modulation superposé au champ magnétique continu, le spectre hyperfin présente une dissymétrie plus ou moins importante.

On peut former un radical anion à partir d'une molécule aromatique, soit par électrolyse, soit par attaque oxydante de l'acide sulfurique. Le premier procédé a été utilisé récemment (1) pour l'étude de la phénothiazine (I) et la mise en évidence d'une structure hyperfine due aux protons des cycles aromatiques. Le deuxième procédé n'avait jusqu'à maintenant donné qu'une structure à quatre raies, due à un couplage entre l'électron célibataire, les noyaux d'azote et le proton qui lui est lié [(2), (3)].

S N H

S Cl N $CH_2-CH_2-CH_2-N[CH_3]_2$

Aussi avons-nous repris l'étude de ce radical en solution dans l'acide sulfurique, afin d'essayer de préciser les écarts hyperfins des protons aromatiques. Les enregistrements ont été réalisés sur un spectromètre 3 cm superhétérodyne à détection moyenne fréquence homodyne, construit dans notre laboratoire (4).

Pour une concentration de M/100, le champ de modulation superposé au champ magnétique continu ayant une amplitude de 3 gauss, l'ion positif de la phénothiazine (I) donne une structure hyperfine à neuf raies, dont quatre principales, déjà observées [(3), (4), (5)] (*fig.* 1).

Pour une concentration de M/600, en diminuant le champ de modulation jusqu'à une valeur de 0,4 gauss, les raies précédentes se résolvent en une structure hyperfine dont l'amplitude va en décroissant, des champs faibles vers les champs forts; phénomène tout à fait remarquable, la résolution diminue lorsque le champ augmente (*fig.* 2).

Cet effet se retrouve avec les dérivés de la phénothiazine, par exemple, la chlorpromazine (II); la structure hyperfine n'est résolue que sur une partie du spectre. Cette dissymétrie a déjà été constatée (5). Il semble que la largeur des raies croisse avec le champ magnétique (6). La superposition

des raies individuelles est donc plus grande vers les champs les plus élevés, et leur résolution est d'autant moins bonne. L'effet est d'autant plus important que le nombre de noyaux en interaction avec l'électron est plus grand, et surtout que la viscosité du milieu, élargissant les raies en diminuant le mouvement des molécules, est plus forte.

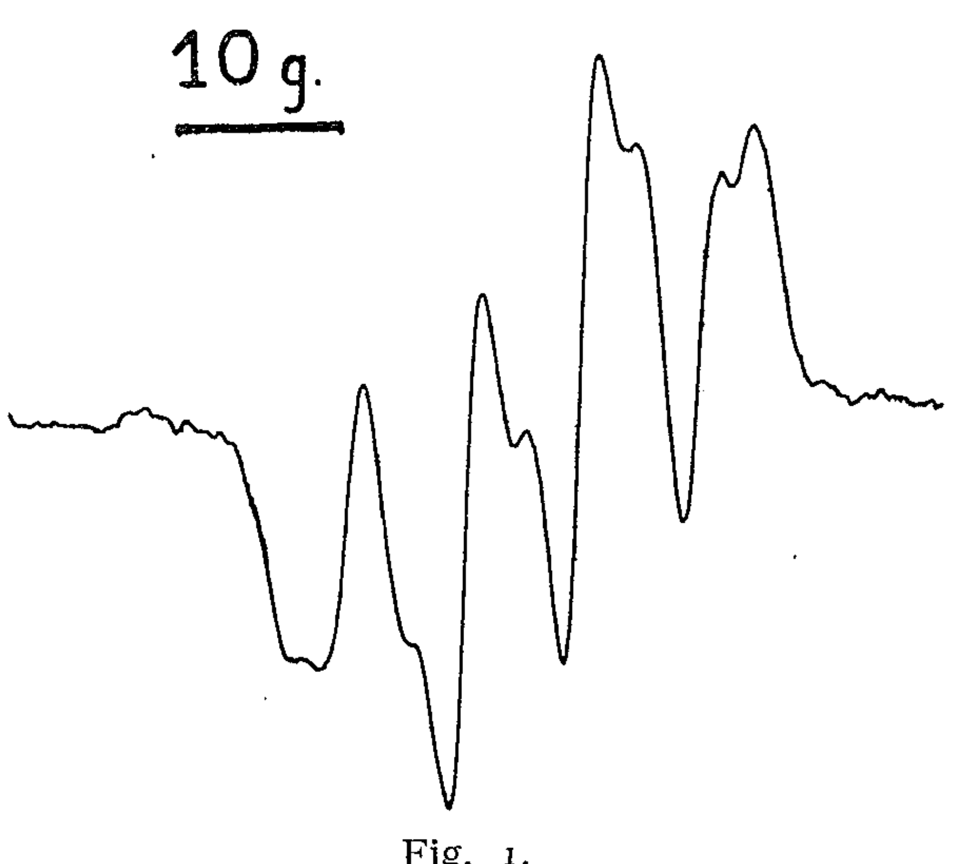


Fig. 1.

Un tel phénomène n'apparaît d'ailleurs pas dans l'ion positif de la phénothiazine, préparé par voie électrolytique ([1]), ce qui semble bien montrer l'influence du solvant. Par ailleurs, l'obtention de la structure hyperfine par électrolyse nécessite une désoxygénation poussée du solvant, ce qui n'est pas le cas pour l'ion positif obtenu par voie sulfurique. L'oxygène joue d'ordinaire un rôle très important, en élargissant considérablement les raies. Plusieurs hypothèses sont plausibles : l'oxygène dissous participe à la réaction d'oxydation et disparaît lors de la formation du radical, ou bien son pouvoir de dissolution dans l'acide sulfurique est très faible, ou encore le radical solvaté est protégé de l'attaque de l'oxygène par les couches peu mobiles du solvant visqueux.

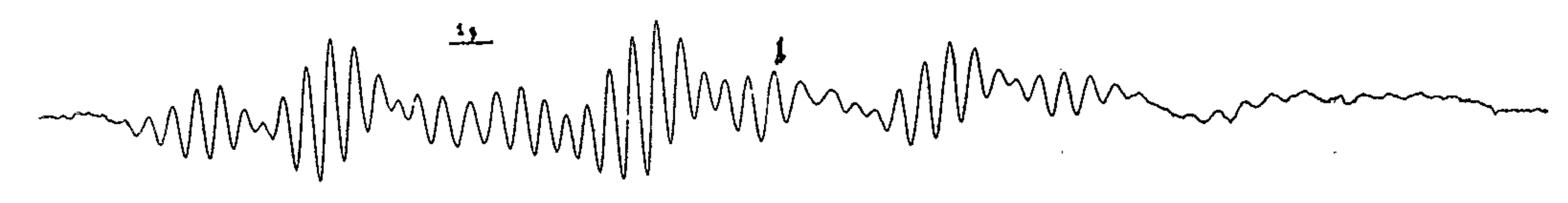


Fig. 2.

Le spectre à quatre raies principales a été interprété [([1]), ([2]), ([3])] comme étant dû à l'interaction de l'électron célibataire avec le noyau d'azote (I = 1) et le proton qui lui est lié (I = 1/2), les écarts hyperfins a_N et a_H étant très voisins; toutefois, l'étude du spectre nous montre que ces écarts ne sont pas exactement égaux, l'écart entre les raies d'intensité 1 et 2 étant supérieur à l'écart entre les raies d'intensité 2 et 2.

Nous avons trouvé : $a_N = 7{,}1$ gauss; $a_H = 7{,}9$ gauss.

Le spectre à neuf raies (*fig.* 1) s'interprète si l'on superpose à la structure précédente, un couplage avec deux protons identiques, donnant trois raies de rapport 1, 2, 1, dont l'écart est de l'ordre de 3,6 gauss.

La superposition des raies et leur disparition progressive rend difficile la recherche des écarts hyperfins des autres protons. Toutefois, on peut rendre compte de l'allure générale du spectre en attribuant les écarts suivants :

$$a_{H\alpha} = a_{H\beta} = 0{,}7 \text{ gauss}; \qquad a_{H\gamma} = 1{,}4 \text{ gauss}.$$

L'étude des dérivés substitués doit nous permettre de vérifier la validité de ces écarts et de les attribuer aux diverses positions possibles. De même, une élévation de température nous montrera si la dissymétrie se conserve ou non lorsque la viscosité diminue.

(*) Séance du 20 août 1962.

(1) J.-P. BILLON, G. CAUQUIS et J. COMBRISSON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1593.

(2) C. LAGERCRANTZ, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 1545.

(3) E. CROSIGNANI, P. FRANZOSINI, G. SIRAGUSA et L. ZANOTTI, 10e Colloque Ampère.

(4) J.-L. LAFFON, P. SERVOZ-GAVIN et T. UCHIDA, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(5) Y. DEGUCHI, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1584.

(6) M.-J. STEPHEN et G.-K. FRAENKEL, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1435.

(*Laboratoires de Chimie organique physique et de Résonance magnétique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation chimique de l'énergie d'activation des semi-conducteurs.* Note de M. **Jacques Suchet**, présentée par M. Georges Champetier.

De nombreux auteurs ont essayé de relier l'énergie d'activation des semi-conducteurs à des paramètres tels que la distance interatomique, l'électronégativité, la polarisation, l'enthalpie de formation, etc. [(1) à (8)]. Nous présentons ici un point de vue différent utilisant la conception de l'ionicité définie récemment (9).

Considérons d'abord les éléments dont les cristaux comportent des liaisons purement covalentes. La somme des énergies e_1, e_2, ..., e_c nécessaires à la rupture successive des c liaisons d'un atome correspond à la chaleur de formation standard Q du cristal à partir de ses atomes, divisée par le nombre d'Avogadro G. Mais il est facile de prévoir que la première énergie e, correspondant à l'apparition d'un électron dans la bande de conduction, sera inférieure à l'énergie moyenne Q/Gc. L'énergie d'activation semble être donnée par la relation

$$(1) \qquad E = \eta e = \eta \left(\frac{Q}{Gc} - 0{,}63 \right) \text{eV},$$

où la présence du nombre η d'électrons de valence que possède l'élément indique probablement une interaction mutuelle des électrons de ce niveau, augmentant l'énergie nécessaire à la libération de l'un d'eux (*fig.* 1). On a utilisé les valeurs des énergies de liaison de deux atomes 2Q/c données par Pauling (10) pour le calcul de Q/Gc, et les valeurs de E de la table (11) ou de l'Ouvrage (12). Les valeurs du phosphore et de l'arsenic, mesurées sur couches minces, sont extrêmement incertaines.

Examinons ensuite les composés simples à structure de blende. E varie notamment en fonction de la probabilité λ d'une répartition électronique conforme à une liaison purement ionique (9) et la figure 2 montre comment se placent les points expérimentaux sur un graphique semi-logarithmique. Pour $\lambda = 0$, nous avons des cristaux idéaux où des atomes à 4 électrons tels que Al^-, Zn^{2-}, etc. forment avec des métalloïdes lourds très polarisables des liaisons purement covalentes. Les valeurs de E s'y rangent sensiblement dans l'ordre inverse de celui des nombres d'électrons Z = 14 (Si, Al^-), 32 (Ge, Ga^-, Zn^{2-}), 50 (Sn, In^-, Cd^{2-}). Pour $\lambda = 1$, nous trouvons des cristaux idéaux où des ions légers à octets électroniques parfaits forment des liaisons purement ioniques. E y est légèrement supérieur à 5 eV.

Nous pouvons donc distinguer une contribution covalente E_{cov} caractéristique de l'atome métallique M, et une contribution ionique E_{ion} sensiblement constante, caractéristique d'un atome petit et très électropositif

tel qu'un halogène léger X. On est donc conduit à appliquer la formule (1) à un arrangement d'atomes M^- ou M^{2-} (4 électrons) pour calculer la première, et à un arrangement d'atomes X^- (8 électrons) pour calculer la seconde, en tenant compte dans chaque cas du supplément d'énergie introduit par l'affinité électronique de l'atome neutre pour le ou les électrons supplémentaires ([13]). Nous ne disposons d'aucune indication sur ce que pourrait être la chaleur de formation standard d'un cristal d'atomes M suivant des liaisons covalentes tétraédriques, mais elle serait

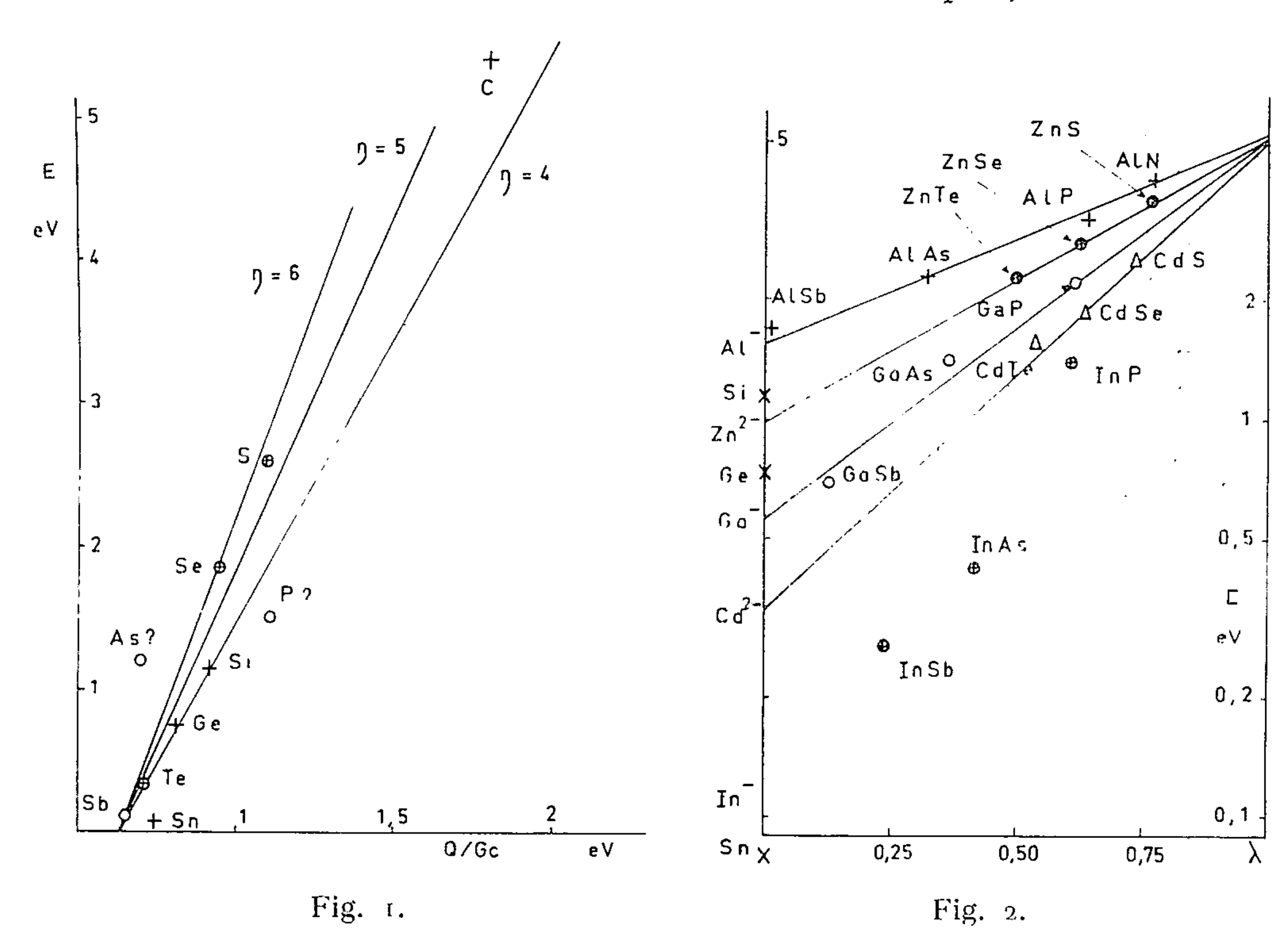


Fig. 1. Fig. 2.

sans doute du même ordre que celle de l'élément correspondant de la quatrième colonne de la classification, de sorte que la faible affinité électronique de ces métaux n'écarterait guère E_{cov} des valeurs respectives de E pour Si, Ge et Sn. C'est bien ce qui est observé. Pour la seconde, on trouve bien à partir des chaleurs de formation standard des molécules F_2, Cl_2 et Br_2 un ordre de grandeur de 5 eV :

$$1.31 + 3{,}63 \sim 4.9\ \text{eV}\ (F^-),$$
$$1.26 + 3.78 \sim 5.0\ \text{eV}\ (Cl^-),$$
$$1.04 + 3.54 \sim 4.6\ \text{eV}\ (Br^-).$$

Si l'on admet, comme le suggère la figure 2, que les points expérimentaux relatifs aux composés d'un même métal sont sensiblement situés sur des droites, on est amené à écrire la relation linéaire :

$$(2)\qquad \begin{cases} \log E - \log E_{cov} = \lambda(\log E_{ion} - \log E_{cov}), \\ E = E_{cov}^{1-\lambda}.E_{ion}^{\lambda}. \end{cases}$$

On remarque que $1-\lambda$ et λ sont justement les probabilités respectives p_i des répartitions électroniques responsables des contributions E_i, et que leur somme est nécessairement l'unité ([9]), d'où

$$E=\prod E_i^{p_i}.$$

([1]) H. WELKER, *Z. Naturf.*, 7 *a*, 1952, p. 744.
([2]) C. H. L. GOODMAN, *J. Electronics*, 1, 1955, p. 115.
([3]) H. WELKER et H. WEISS, *Solid State Physics*, 3, p. 67 (éd. par Seitz et Turnbull), Acad. Press, New-York, 1956.
([4]) O. G. FOLBERTH, *Z. Naturf.*, 13 *a*, 1958, p. 856.
([5]) B. F. ORMONT, *Dokl. Akad. Naouk S. S. S. R.*, 124, 1959, p. 129.
([6]) W. B. PEARSON, *Canad. J. Chem.*, 37, 1959, p. 1191.
([7]) J. P. SUCHET, *J. Phys. Chem. Solids*, 16, 1960, p. 265.
([8]) P. MANCA, *J. Phys. Chem. Solids*, 20, 1961, p. 268.
([9]) J. P. SUCHET, *J. Phys. Chem. Solids*, 21, 1961, p. 156 et *Chimie physique des semi-conducteurs*, Dunod, Paris, 1962.
([10]) L. PAULING, *The nature of the chemical bond*, Cornell, Ithaca, 1960.
([11]) P. AIGRAIN et M. BALKANSKI, *Table de constantes de l'U.I.C.P.A., Semi-conducteurs*, Paris, 1961.
([12]) N. B. HANNAY, *Semi-conductors*, Reinhold, New-York, 1959.
([13]) H. O. PRITCHARD et H. A. SKINNER, *Chem. Rev. Baltimore*, 55, 1955, p. 745.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Séparation des éléments des terres rares par distillation de leurs oxydes au four solaire. Cas des mélanges lanthane-cérium.* Note (*) de MM. **Félix Trombe** et **Marc Foëx**, transmise par M. Georges Chaudron.

Nous avons montré dans une Note précédente ([1]) que le sesquioxyde de lanthane impur fondu au foyer d'un four solaire, et maintenu pendant quelques heures à 2 500°C perdait sa coloration initiale due à une certaine proportion d'oxyde de praséodyme. Ce dernier s'élimine complètement par volatilisation. Ce résultat nous a conduit à étudier systématiquement les vitesses pratiques de distillation des différents oxydes de terres rares portés à haute température par le rayonnement solaire. L'opération est effectuée à l'aide d'un four solaire de 2 kW à axe vertical, le produit (2 g environ) étant, par l'action du rayonnement, maintenu à l'état fondu sur une platine réfrigérée en cuivre doré.

Pour récupérer les produits distillés et créer éventuellement des atmosphères de compositions diverses, la zone de traitement est entourée d'une paroi de plastique transparente, formant un ballon cylindrique maintenu en forme par une légère surpression du gaz utilisé ([2]).

Les vapeurs dégagées au foyer sont aspirées dans un filtre rotatif fonctionnant en circuit fermé à l'intérieur du ballon de plastique.

La vitesse pratique de distillation V est exprimée en perte de poids des produits traités, par unité de temps et par unité de surface chauffée ($mg/cm^2.mn$).

1. *Résultats relatifs à quelques oxydes trivalents* (La_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Gd_2O_3, Tb_2O_3, Y_2O_3). — La vitesse pratique de distillation V des oxydes traités à 2 500°C décroît fortement avec le numéro atomique. Par exemple si l'on admet pour La_2O_3, $V = 3$, on aura pour Gd_2O_3 une valeur de V de l'ordre de 1/100 à 1/200, de même que pour Y_2O_3.

2° *Résultats relatifs aux éléments des terres rares donnant des oxydes correspondant à une valence supérieure à 3.* — Nous nous limiterons ici à l'étude systématique de l'oxyde de cérium CeO_2 et à celle de sa séparation avec La_2O_3.

Bien que CeO_2 soit légèrement dissocié à haute température ([3]) sa vitesse pratique de distillation n'est pas modifiée sensiblement par un changement d'atmosphère (oxygène pur ou oxygène très dilué). Dans les deux cas cette vitesse est beaucoup plus élevée que celle de tous les sesquioxydes de terres rares étudiés. On aurait approximativement $V = 100$.

Ces grandes différences dans les valeurs de V nous ont conduit à tenter la séparation de ces deux oxydes par traitement au four solaire, dans les

conditions indiquées précédemment. Les résultats obtenus sont résumés dans les figures 1 et 2 et le tableau I.

% CeO_2	1.	5.	9,4.	17.	29,2.	37,7.	44.	52,5.	60.
Coefficient de séparation	5,2	6,3	8,0	9,5	28	35	47,5	78	97,5

La figure 1 donne la composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase fondue. L'enrichissement en oxyde de cérium est dans tous les cas important, mais ce phénomène est beaucoup plus considérable lorsque la teneur en CeO_2 du produit de départ est élevée. Le coefficient de séparation ([4]) (tableau I), de l'ordre de 6 au voisinage de La_2O_3, passe en effet à 100 environ pour un produit contenant initia-

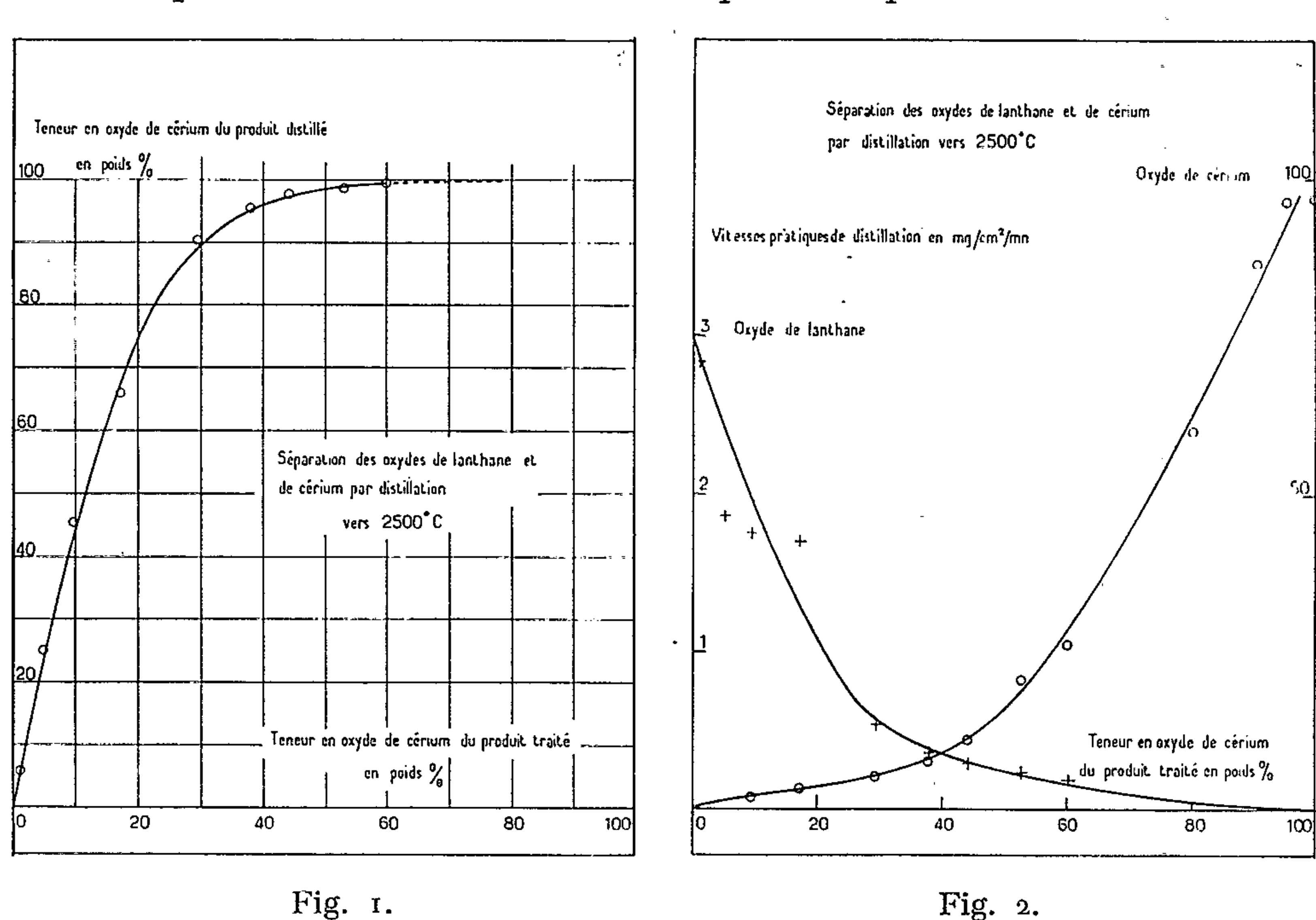


Fig. 1. Fig. 2.

lement 60 % d'oxyde de cérium. Il augmente encore probablement beaucoup pour des produits traités plus riches en CeO_2, mais le dosage des traces de lanthane dans le cérium ne peut être poussé assez loin dans l'analyse par fluorescence X, méthode que nous avons employée pour définir la composition des phases.

La vitesse pratique de distillation de chacun des oxydes considéré isolément dans la phase vapeur issue de mélanges fondus de diverses compositions varie beaucoup en fonction du titre en cérium dans le produit traité; les courbes de la figure 2 font apparaître une forte attraction des constituants du mélange dans la phase fondue, chacun d'eux étant moins volatil que s'il était seul. Un changement de direction des courbes semble se produire pour une composition correspondant à peu près à $La_2O_3 . CeO_2$.

Cette attraction mutuelle des oxydes de lanthane et de cérium en phase

fondue joue un rôle très important dans la séparation de ces produits par distillation. Elle favorise en effet, comme nous l'avons constaté, l'obtention de distillats d'oxyde de cérium pur, les traces de lanthane étant retenues dans la phase fondue. Par contre il est moins commode d'obtenir par cette méthode de l'oxyde de lanthane exempt d'oxyde de cérium, la distillation de petites quantités de ce dernier produit étant freinée fortement par l'excès de La_2O_3.

Contrairement à ce qu'on observe le plus souvent lors des traitements à haute température, la séparation est favorable au distillat.

(*) Séance du 10 septembre 1962.

(1) F. TROMBE et M. FOËX, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1419.

(2) F. TROMBE et M. FOËX, *Purification des substances par chauffage au four solaire* (*Conférence sur les sources nouvelles d'énergie*, Rome, 1961).

(3) P. N. WALSH, H. W. GOLDSTEIN et D. WHITE, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 43, 1960, p. 229.

(4) On a appelé coefficient de séparation le rapport

$$\frac{CeO_2/La_2O_3 \text{ en phase vapeur}}{CeO_2/La_2O_3 \text{ en phase fondue}}.$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle réaction des trialcoylstannanes : addition au carbonyle cétonique.* Note (*) de MM. **Raymond Calas**, **Jacques Valade** et **Jean-Claude Pommier**, présentée par M. Marcel Delépine.

On considérait jusqu'alors les stannanes comme des agents d'hydrogénation vis-à-vis des cétones. Les auteurs montrent qu'il est possible d'additionner en présence de radiations ultraviolettes les trialcoylstannanes aux carbonyles cétoniques. La catalyse photochimique facilite d'autre part l'addition des stannanes aux liaisons éthyléniques.

On sait que les hydrogénosilanes réagissent sur les composés carbonylés en présence de catalyseurs et conduisent à des dérivés d'addition ([1]) :

(I) $$>C{=}O + \Sigma_3SiH \xrightarrow{\text{Cat.}} >CHOSi\Sigma_3.$$

En chimie des composés organiques de l'étain, par contre, la seule action des hydrogénostannanes signalée dans la littérature, à notre connaissance, est une réaction d'hydrogénation [([2]), ([3])], que l'on obtient par simple élévation de température du mélange des réactifs :

(II) $$>C{=}O + 2\Sigma_3SnH \xrightarrow{t^\circ} >CHOH + \Sigma_3Sn\text{-}Sn\Sigma_3.$$

Il paraissait difficile de provoquer la réaction d'addition :

(III) $$>C{=}O + \Sigma_3SnH \rightarrow >CHOSn\Sigma_3,$$

en effet, en présence de catalyseurs tels que les radiations lumineuses et les catalyseurs du type Friedel et Crafts, les hydrogénostannanes étaient considérés comme particulièrement instables ([4]).

Or nous avons montré que l'addition des trialcoylstannanes sur les carbonyles a lieu avec de bons rendements en présence de radiations ultraviolettes.

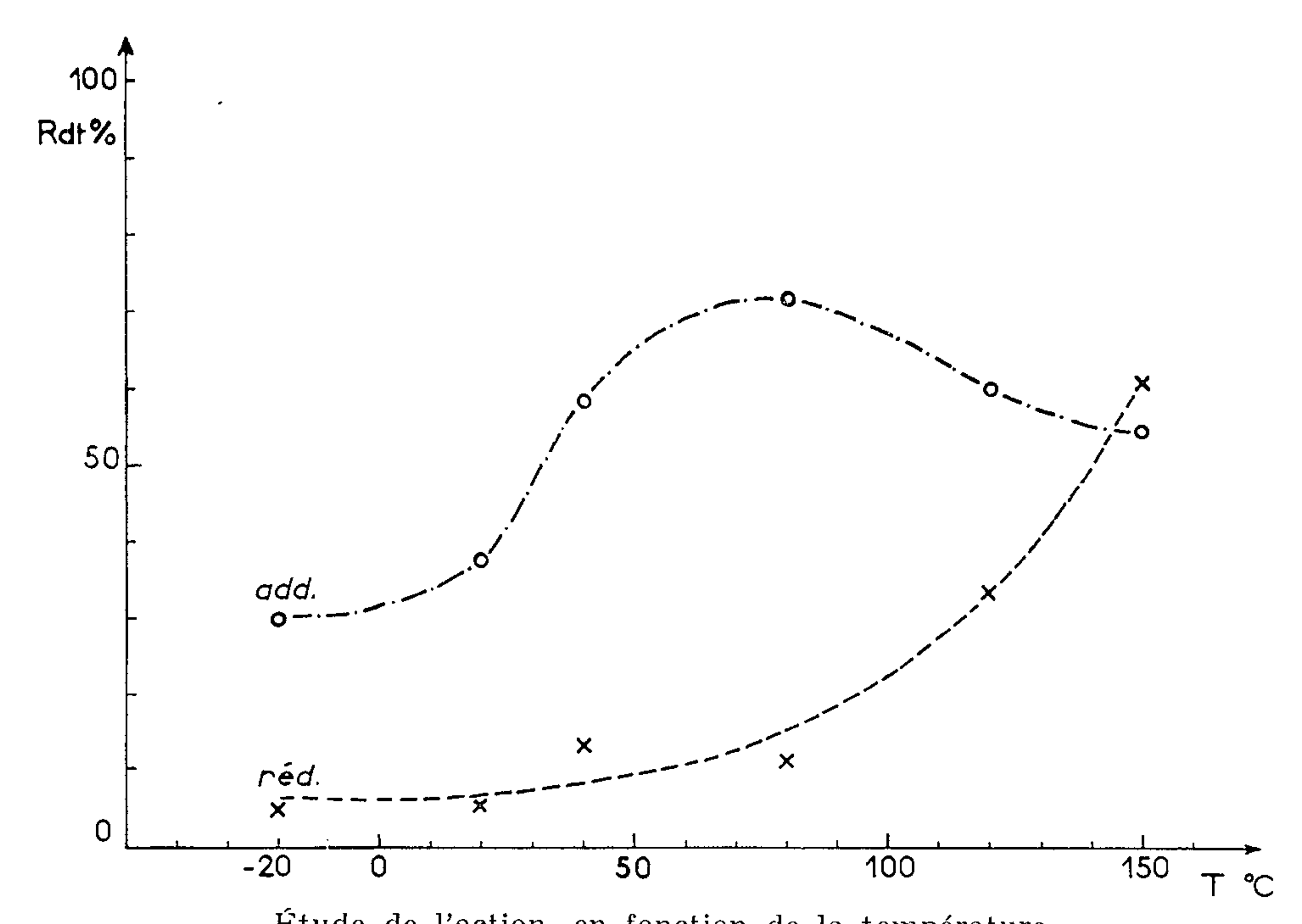
Nous avons étudié particulièrement l'addition du tributylstannane à la cyclohexanone, la diéthylcétone et l'acétophénone.

L'irradiation ultraviolette pendant 20 h de cyclohexanone (2 moles) et de tributylstannane (1 mole) conduit à 73 % de cyclohexoxytributylétain. ($\text{É}_{0,5}$ 137°; n_D^{20} 1,4831; d_4^{20} 1,110; Sn % calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$, 30,5; trouvé, 30,9; R. M. calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$, 100,6; trouvé, 100,4). De la même façon on obtient dans le cas de la diéthylcétone le pentoxy-3 tributylétain (É_1 119°; n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 1,0835; Sn % calculé pour $C_{17}H_{38}OSn$, 31,5; trouvé, 31,4; R. M. calculé pour $C_{17}H_{38}OSn$, 98,0; trouvé, 96,9). Dans le cas de l'acétophénone, le produit d'addition isolé, le (phényl-1 éthoxy) tributylétain, présente les caractéristiques suivantes : $\text{É}_{0,9}$ 145°; n_D^{20} 1,5050; d_4^{20} 1,1289; Sn % calculé pour $C_{20}H_{36}OSn$, 28,9;

trouvé, 29,5; R. M. calculé pour $C_{20}H_{36}OSn$, 108,6; trouvé, 108,4. Le rendement observé dans ces deux derniers cas est de l'ordre de 30 %.

La synthèse de ces dérivés par d'autres voies et l'étude de leurs produits de dégradation, en particulier par l'acide acétique ([5]), a confirmé leur structure.

Dans tous les cas examinés, on met en évidence, à côté des composés d'addition précédents, de faibles proportions des alcools correspondant aux cétones utilisées. Ce dernier résultat nous a conduit à préciser les conditions expérimentales optimales pour avoir le meilleur rendement en produit d'addition.



Étude de l'action, en fonction de la température,
de $(C_4H_9)_3SnH$ sur la cyclohexanone pour une durée d'irradiation constante (20 h).
— — — Rendement en cyclohexanol.
—·—·— Rendement en cyclohexoxytributylétain.

Cette étude a été réalisée à propos de la cyclohexanone et du tributylstannane au moyen d'un dispositif expérimental permettant l'irradiation à des températures variables; les résultats sont rassemblés dans la figure.

Les rendements de réduction ont été établis au moyen de la chromatographie en phase gazeuse dans des conditions déjà décrites ([3]).

Cependant, au cours de la réduction provoquée par effet thermique suivant (II), nous avons mis en évidence une certaine proportion de dérivé d'addition. Ainsi à 50° nous avons obtenu à côté de 6 % de réduction de la cyclohexanone par le tributylstannane, 4 % de produit d'addition identifié au cyclohexoxytributylétain décrit ci-dessus alors qu'à 150° on met en évidence 44 % de cyclohexanol et 12 % de composé d'addition.

Dès lors le mode d'action des alcoylhydrogénostannanes ne peut plus être considéré comme univoque selon (II), mais il doit être représenté par les réactions (II) et (III), l'une ou l'autre d'entre elles prédominant suivant les conditions expérimentales.

Il faut ajouter que la catalyse photochimique est également intéressante dans le cas de l'addition des stannanes sur les liaisons éthyléniques. Nous avons amélioré très sensiblement le rendement de ces réactions et même obtenu des additions dans des cas où l'effet thermique ne les provoquait pas. Ce résultat est valable non seulement pour des trialcoylstannanes mais aussi pour le triphénylstannane (6).

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) En particulier R. Calas et N. Duffaut, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 206.

(2) H. G. Kuivila et O. F. Beumel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3793; 83, 1961, p. 1246.

(3) J. Valade, M. Pereyre et R. Calas, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1216.

(4) H. Gilman et J. Eisch, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 763; O. Fuchs et H. Gilman, *Ibid.*, 22, 1957, p. 1009.

(5) J. Valade et M. Pereyre, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3693.

(6) Résultats en cours de publication.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux acides phtalaziniques. Préparation de quelques-uns de leurs dérivés et d'autres composés pyridaziniques.* Note de M. **Gilbert Rosseels**, Mme **Germaine Thuillier** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Marcel Delépine.

Préparation des acides isomères phtalazone-4 oxyacétique-1 et phtalazone-1 hydroxy-4 acétique-2, et identification structurale par titrage potentiométrique, par spectrophotométrie dans l'ultraviolet et l'infrarouge. En vue d'essais pharmacologiques, préparation d'amides et d'hydrazides d'acides phtalaziniques et pyridaziniques.

Poursuivant nos recherches sur les acides pyridazine-acétiques et -oxyacétiques (1), nous avons préparé les acides analogues de la série de la benzo-[5.6] pyridazine ou phtalazine par réaction de l'acide monochloracétique ou de son ester éthylique avec l'hydroxy-1 phtalazone-4 en milieux aqueux ou éthalonique.

A un pH inférieur à 8, l'acide monochloracétique neutralisé agit sur l'hydroxy-1 phtalazone-4 (I) pour donner l'acide phtalazone-1 hydroxy-4 acétique-2 (II, R= —OH; Rdt 70 %), le pH tombant à 4 en fin de réaction.

	Composition.	Structure R	F_{inst} (Maquenne) (°C).
(II) N—CH2—CO—R	$C_{10}H_8O_4N_2$	—OH	235
	$C_{12}H_{12}O_4N_2$	—OC_2H_5	151
	$C_{10}H_9O_3N_3$	—NH_2	295
	$C_{10}H_{10}O_3N_4$	—NH—NH_2	318
(III) O—CH2—CO OH, N—CH2—CO OH	$C_{12}H_{10}O_6N_2$	-	281
(IV) O—CH2—CO—R	$C_{10}H_8O_4N_2$	—OH	281
	$C_{12}H_{12}O_4N_2$	—OC_2H_5	190
	$C_{10}H_9O_3N_3$	—NH_2	298
	$C_{10}H_{10}O_3N_4$	—NH—NH_2	235

A un pH supérieur à 8, et avec 2 mol d'acide monochloracétique neutralisées, on obtient l'acide phtalazone-4 oxyacétique-1 acétique-2 (III, Rdt 83 %) déjà obtenu par d'autres auteurs ([2]). Cet acide est également obtenu par action d'une molécule d'acide monochloracétique sur l'acide (II) à un pH supérieur à 8.

L'acide phtalazone-4 oxyacétique-1 (IV, R=—OH; Rdt 95 %) est obtenu par hydrolyse de l'ester (IV, R= —C_2H_5; Rdt 50 %) résultant de l'action du monochloracétate d'éthyle, à un pH supérieur à 8, sur l'hydroxy-1 phtalazone-4.

L'hydrazide phtalique ne présente qu'une seule acidité mesurable (pKH 5,95, à 24°, dans eau + 20 % d'éthanol).

Spectre ultraviolet (eau + 2 % d'éthanol) : λ_{max} = 260 mμ, log ε_{max} = 3,22; λ_{max} = 296 mμ, log ε_{max} = 3,34.

Dans les mêmes conditions de titrage, l'acide (II) fournit deux paliers de neutralisation, l'un correspondant à la fonction carboxylique (pKH_1 3,03) et l'autre à la fonction énolique (pKH_2 6,77). L'ester éthylique correspondant à cet acide ne présente plus qu'une seule acidité (pKH 5,61).

Analyse de l'acide (II) : $C_{10}H_8O_4N_2$, calculé %, C 54,54; H 3,66; N 12,72; trouvé %, C 54,49; H 3,68; N 12,99.

Spectre ultraviolet : λ_{max} = 262 mμ, log ε_{max} = 3,47; λ_{max} = 311 mμ, log ε_{max} = 3,86.

Spectre infrarouge (KBr) : 1582 cm^{-1} (C=O de COOH ou δ-lactame), 1222 cm^{-1} (C—O de COOH, faible), 1617 et 1640 cm^{-1} (doublet), 1500 cm^{-1} (phtalazine), 1092 cm^{-1} (C—OH).

L'acide (III) possède deux carboxyles éloignés dont les acidités se manifestent par un unique palier (pKH 3,93).

Spectre ultraviolet : λ_{max} = 262 mμ, log ε_{max} = 3,73; λ_{max} = 300 mμ, log ε_{max} = 3,92.

L'acide (IV) ne présente qu'une seule fonction acide, le titrage indiquant un seul palier de neutralisation (pKH 3,03).

Analyse : $C_{10}H_8O_4N_2$, trouvé %, C 54,54, H 3,63.

Spectre ultraviolet : λ_{max} = 260 mμ, log ε_{max} = 3,68; λ_{max} = 297 mμ, log ε_{max} = 3,74. — Comme pour les acides de la pyridazine, nous remarquons que la fixation du groupement acétique sur l'atome d'azote conduit à un déplacement de la bande vers les grandes longueurs d'onde et augmente nettement la densité optique par rapport à celle de l'acide substitué sur l'atome d'oxygène.

Spectre infrarouge : 1725 cm^{-1} (—COOH), 1640 cm^{-1} (δ-lactame), 1216 cm^{-1} (C—O—C), 1595 et 1580 cm^{-1} (doublet), 1490 cm^{-1} (phtalazine), 1105 cm^{-1} (C—OH).

	Composition.	Structure R.	F_{inst} (Maquenne) (°C).
O—CH_2—CO—R, Cl (V)	$C_6H_6O_2N_3Cl$	$—NH_2$	211
	$C_6H_7O_2N_4Cl$	$—NH—NH_2$	169
	$C_9H_{11}O_2N_4Cl$	$—NH—N{=}C(CH_3)_2$	175
	$C_9H_{13}O_2N_4Cl$	$—NH—NH—CH(CH_3)_2$	138
O, N—CH_2—CO—R, Cl (VI)	$C_6H_6O_2N_3Cl$	$—NH_2$	223
	$C_6H_7O_2N_4Cl$	$—NH—NH_2$	161
	$C_9H_{11}O_2N_4Cl$	$—NH—N{=}C(CH_3)_2$	216
	$C_9H_{13}O_2N_4Cl$	$—NH—NH—CH(CH_3)_2$	311
O—CH_2—CO—R, NH, O (VII)	$C_6H_7O_3N_3$	$—NH_2$	280
	$C_6H_8O_3N_4$	$—NH—NH_2$	298

Nous avons préparé à partir des esters quelques dérivés azotés des acides phtalaziniques (II) et (IV) et des acides pyridazine-acétiques et -oxyacétiques (V), (VI) et (VII).

(¹) G. ROSSEELS, G. THUILLIER et P. RUMPF, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1450.
(²) Brevet belge déposé par la Société Belge de l'Azote et des Produits chimiques de Marly, n° 490.069, 1949.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée C. N. R. S., Bellevue.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques o-, m- et p-méthylbenzoylarylamines.* Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

La méthylation (*o*, *m*, *p*) des benzoylarylamines produit, comme celle des anilines N-acylées, suivant la position du méthyle, une diminution (*o*) ou une augmentation faible (*m*) ou importante (*p*) de leur absorption sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives.

Au cours de mes recherches chimiques et physiques sur les aroylarylamines ([1]) j'ai été conduit à étudier, entre autres, l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des aroylarylamines du type *o*-, *m*-, *p*-X.C_6H_4.CO.NH.Ar (où X = alcoyle, aryle, halogène; Ar=aryle).

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption des solutions dans l'alcool à 95 % des méthylbenzoylamides et de leurs dérivés N-substitués suivants : *méthylbenzamides : ortho* ([2]) [144°; aig. ([3]) ou prismes (*a*)], *méta* [96°; aig. fines (*c*)] et *para* [160°; feuillets (*a*)], N-*diéthyl-p-méthylbenzamide* [59°; prismes (*e* + *ep*)], *méthylbenzanilides : ortho* [130°; aig. (*a*)], *méta* [129°; aig. (*e* + *ep*)] et *para* ([4]) [149°; feuillets brillants (*a*)], dérivés *o-méthylbenzoylés* de : *o-toluidine* [145°; prismes ou aig. (*a*)], *p-toluidine* [147°; aig. cotonneuses (*a*)], *mésidine* [152°; aig. cotonneuses (*a*)], *o-phénylaniline* [93°; aig. fines (*c*)], N-*méthyl-aniline* [75°; feuillets (*e* + *ep*)] et *diphénylamine* [118°; aig. (*b* + *ep*)], dérivés *m-méthylbenzoylés* de : *o-toluidine* [139°; aig. cotonneuses (*e*)], *mésidine* [142°; aig. cotonneuses (*e*)], *o-phénylaniline* [99°; aig. en houppes (*e*)] et *diphénylamine* [132°; prismes (*e* + *ep*)] et les dérivés *p-méthylbenzylés* de : *o-toluidine* [121°; petites aig. (*a*)], *mésidine* [198°; aig. (*a*)], *o-phénylaniline* [111°; aig. fines (*a* + H_2O)], N-*méthyl-aniline* [74°; aig. (*c*)] et *diphénylamine* [157°; aig. (*a*)].

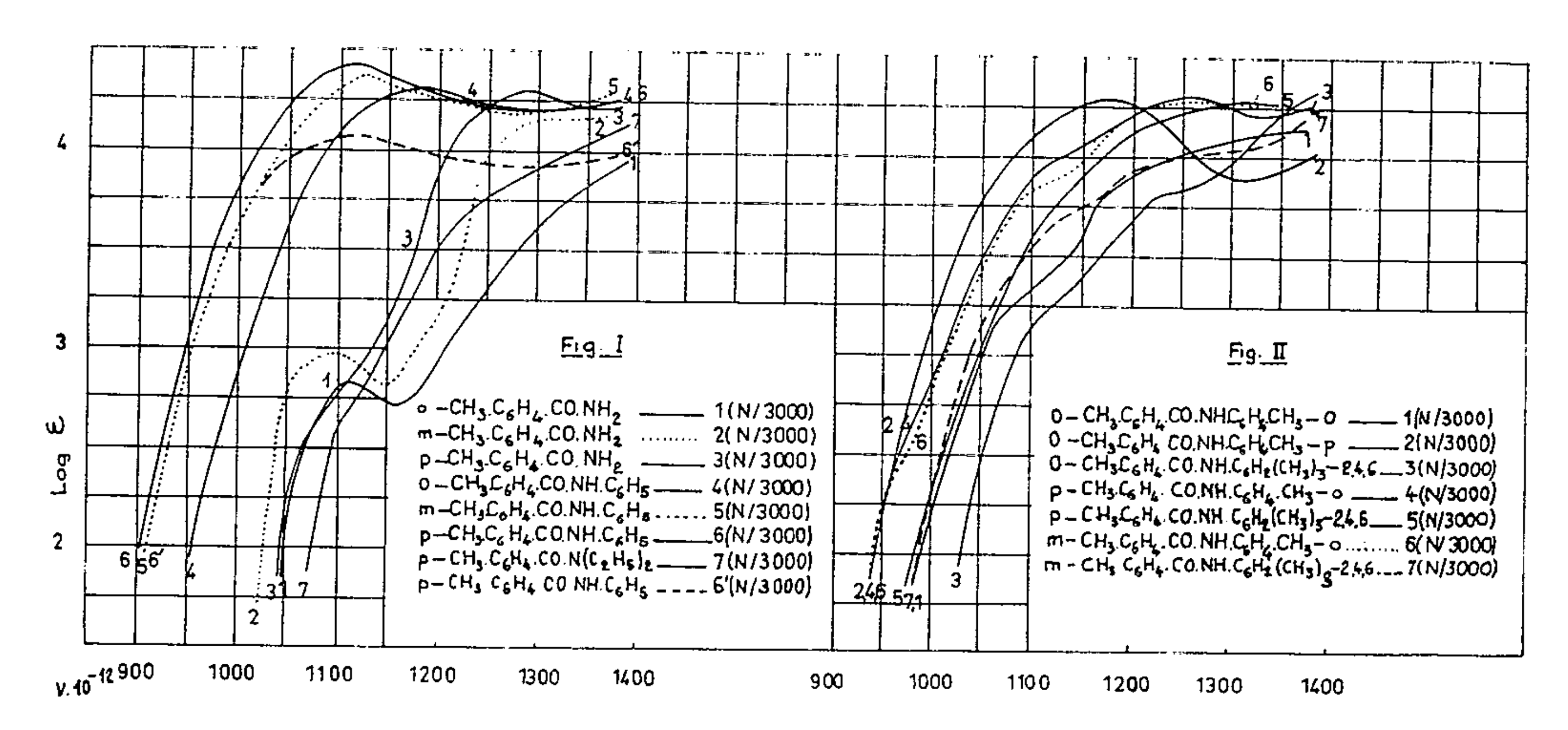
Les méthylbenzoylarylamines précédentes ont été préparées en traitant, selon les procédés usuels ([1]), les arylamines par les chlorures des méthylbenzoïques correspondants.

La comparaison de l'absorption de la benzamide et de ses dérivés N-substitués avec celle des *o*-, *m*- et *p*-méthylbenzamides correspondants montre que, d'une manière générale, l'*o*-, *m*- et *p*-méthylation de la benzamide et de ses N-dérivés modifient, comme d'autres substitutions de ces composés, plus ou moins leur absorption sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives. Entre autres, on constate que :

1° L'*o*-méthylation de la benzamide produit, entre autres, une forte diminution de l'intensité de sa bande B (effet spectral orthoanomal) et un déplacement faible de sa bande A vers le rouge, mais sa *m*- et sa *p*-méthylation se traduisent par une augmentation d'absorption ([5]) plus importante, en ce qui concerne la bande B, pour la *p*-méthylation que pour

la *m*-méthylation. L'absorption des méthylbenzamides isomères croît, dans une certaine mesure, avec la position du méthyle suivant l'ordre : $o < m < p$ (*fig.* 1). L'effet spectral orthoanomal constaté pour les méthylbenzamides s'observe également pour d'autres benzènes bisubstitués et, en particulier, pour les toluènes monosubstitués dont le substituant contient une double liaison conjuguée avec le phényle, mais il est absent si ce substituant est remplacé par un autre avec une triple liaison.

Il est à signaler que l'absorption de la N-diéthyl-*p*-méthylbenzamide est anormalement faible par rapport à celle de la *p*-méthylbenzamide (*fig.* 1); son étude est en cours.



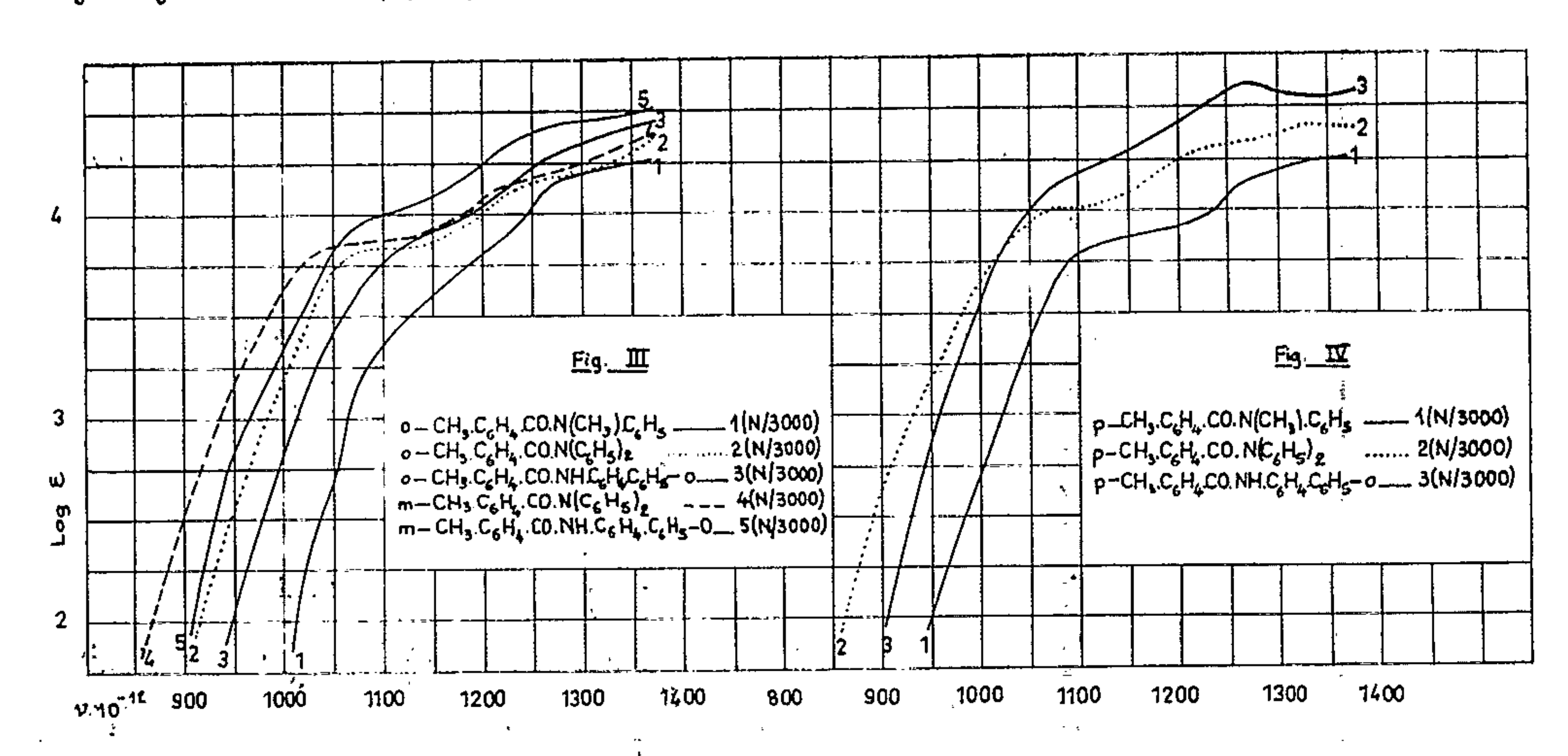
La N-phénylation des méthylbenzamides se traduit, comme les fortes conjugaisons des chromophores, par une importante augmentation d'absorption; le déplacement de la bande A vers le rouge étant beaucoup moins important que celui de la bande B, celle-là est presque complètement masquée par celle-ci (*fig.* 1).

2° Comme la méthylation des benzamides, l'*o*-méthylation du $C_6H_5.CO$ des benzoylarylamines est accompagnée des effets hypo- et hypso-chrome (effet spectral orthoanomal) plus ou moins importants selon respectivement l'absence ou la présence des conditions de l'existence de l'effet spectral limite, tandis que sa *m*- et sa *p*-méthylation produisent une augmentation d'absorption bien plus importante pour la *p*-méthylation que pour la *m*-méthylation qui, en général, est faible (*fig.* 2, 3 et 4). Il est à noter que, d'une manière générale, dans les N-acylanilines substituées [1] les effets spectraux des *o*- et N-substitutions dans l'aniline ont un sens identique, mais une intensité différente, l'effet stérique étant, très souvent, plus intense que l'effet orthoanomal.

3° Les effets spectraux des *o*-, *m*- et *p*-méthylation du groupement $C_6H_5.CO$ de la benzanilide sont voisins et qualitativement semblables à ceux des méthylations correspondantes de son groupement $C_6H_5.NH$.

4° Le remplacement du CH_3 dans les aroylarylamines étudiées par le Cl (ou le Br) ne modifie pas ou faiblement leur absorption sans changer leurs principales relations spectrales qualitatives (recherches inédites).

Enfin, il est à remarquer que les principales relations spectrales qualitatives entre les effets de méthylation indiqués ci-dessus sont également valables pour tous les dérivés non cycliques ou hétérocycliques de ces aroylarylamines ([1]) (C- ou N-phényl-pyrazoles, -triazoles, -tétrazoles,



-pyrazines, -pyrimidines, -oxazines, etc.), en accord avec la règle (ou principe) de la validité des principales relations spectrales qualitatives entre les *aryles* quel que soit le composé organique qui les contient. Ceci permet, entre autres, l'utilisation de l'absorption ultraviolette pour l'étude de certaines réactions de substitutions dans les composés iso- et hétérocycliques phénylés (ou arylés) (recherches inédites).

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1956; 1962, p. 487.

(2) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion pris sur le bloc Maquenne et les lettres (*a*), (*b*), (*c*), (*e*) et (*ep*) respectivement les solvants de cristallisation alcool à 95 %, benzène, cyclohexane, éther et éther de pétrole.

(3) Toutes les substances étudiées sont incolores; leur analyse élémentaire (C, H, O, N) est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

(4) L'intensité d'absorption de la *p*-méthylbenzanilide irradiée avec une lampe à mercure pendant 24 h diminue fortement (*fig.* 1, courbe 6'). L'étude de ce phénomène est en cours.

(5) C'est-à-dire déplacement vers le rouge et augmentation de l'intensité, plus importants pour la bande B que pour la bande A.

(*Laboratoire de Chimie organique*, I, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

MYCOLOGIE. — *Recherche de l'allantoïnase dans le mycélium des Hyménomycètes.* Note (*) de M. **Noël Arpin**, présentée par M. Roger Heim.

L'allantoïnase a été recherchée dans les cultures de 84 espèces d'Hyménomycètes. Le mycélium vivant de 55 d'entre elles a montré une activité allantoïnasique.

A. Technique. — La transformation de l'allantoïne en acide allantoïque s'effectue grâce à une hydratation. Cette transformation se réalise soit par voie chimique, en milieu très alcalin et à température élevée, soit par voie enzymatique sous l'action de l'allantoïnase. Comme Brunel [1], Young et Conway [2], nous reconnaissons la formation d'acide allantoïque à l'une des substances résultant de son hydrolyse, l'acide glyoxylique. L'hydrolyse de l'acide allantoïque donne, en effet, de l'urée et de l'acide glyoxylique, et celui-ci peut être caractérisé et dosé grâce à une réaction colorée : en présence de phénylhydrazine et de ferricyanure de potassium il se produit une coloration rouge (*cf.* Brunel, 1960). Les mycéliums étudiés sont cultivés sur milieu de Hagem liquide. Un mois après repiquage sur milieu neuf, ils sont transférés vivants dans des tubes contenant une solution d'allantoïne de concentration égale à 1 g/l, tamponnée à un pH de 6,5. Les différents tubes sont mis à l'étuve à 35°C, pendant une durée de 4 h. Au bout de ces 4 h, nous prélevons 2 ml de la solution et nous recherchons l'acide glyoxylique après hydrolyse. Le choix de la température et du pH indiqués ci-dessus s'explique par le fait que, à partir d'expériences quantitatives réalisées sur deux espèces : *Agrocybe pediades* (Fr.) et *Panellus stipticus* (Bul. ex Fr.), nous avons pu montrer que ces conditions précises de pH et de température correspondaient à une activité maximale de l'allantoïnase de leur mycélium. C'est en utilisant cette technique que nous avons recherché l'allantoïnase dans les mycéliums de nombreuses espèces d'Hyménomycètes.

Nous avons particulièrement étudié des Agaricales choisies dans des familles très variées.

B. Résultats obtenus avec les Hyménomycètes étudiés. — **Agaricales.** — Pleurotacées : *Schizophyllum commune* Fr. (—); *Lentinellus castoreus* (Fr.) (faiblement +), *L. bisus* (Q.) (faiblement +); *Panellus violaceofulvus* (Batsch ex Fr.) (+), *P. patellaris* (Fr.) (—); *Geopetalum carbonarium* (A.-S. ex Fr.) (+), *G. petaloides* (Bul. ex Fr.) (+), *G. longipes* (Boud.) (+); *Lentinus adhaerens* A.-S. (—), *L. tigrinus* Fr. (—), *L. suavissimus* Fr. (faiblement +); *Pleurotus ostreatus* Jacq. ex Fr. (+), *P. cornucopiæ* Paulet ex Fr. (+).

Marasmiacées : *Marasmius splachnoides* ss. Q. (+), *M. Wettsteinii* Sacc. Syd. (+), *M. graminum* Lib. ex Fr. (—), *M. prasiosmus* Fr. (+), *M. candidus* ss. Q. (—), *M. hariolorum* (Fr.) (—), *M. dryophilus* (Bul. ex Fr.) (—); *Collybia butyracea* Bul. ex Fr. (+), *C. distorta* Fr. (—), *C. tuberosa* Bul. ex Fr. (+), *C. cirrhata* Schum. ex Fr. (+), *C. tenacella* ss. Schroet. (—), *C. esculenta* ss. Favre (—), *C. longipes* Bul. ex Fr. (—), *C. velutipes* Curt. ex Fr. (—); *Mycena atromarginata* Lasch. ex Fr. (+), *M. capillaripes* Peck, ss. Smith. (+), *M. ammoniaca* Fr. (—), *M. flos-nivium* Kühner (faiblement +), *M. fagetorum* Fr. (+), *M. rorida* Fr. (faiblement +), *M. sanguinolenta* A.-S. ex Fr. (faiblement +), *M. Langei* R. Maire (—).

Tricholomacées : *Clitocybe nebularis* Batsch ex Fr. (—), *C. olearia* (D. C. ex Fr.) (—); *Armillaria mellea* Fr. (—); *Leucopaxillus paradoxus* (Costantin-Dufour) (+); *Tricholoma atrosquamosum* Chev. (+), *T. cingulatum* Fr. (+), *T. focale* ss. Ricken (faiblement +), *T. pardinum* Q. (+), *T. saponaceum* Fr. (—); *Lyophyllum chrysenteron* (Fr. ss. Q.) (faiblement +), *L. constrictum* (Fr.) (+), *L. tylicolor* (Fr.) (+), *L. Boudieri* Kühn.-Romagn. (faiblement +); *Rhodopaxillus nudus* (Bul. ex Fr.) (faiblement +), *R. panæolus* (Fr.) (+); *Clitopilus prunulus* Fr. (+).

Naucoriacées : *Hebeloma radicosum* (Bul. ex Fr.) (+), *H. mesophæum* Pers. ex Fr. (+), *H. edurum* Metrod (+), *H. truncatum* ss. Lange (—), *H. sinapizans* Paul. ex Fr. (+); *Cortinarius dibaphus* Fr. ss. Bataille (+); *Galera mniophila* Lasch ex Fr. (faiblement +), *G. graminea* Vel. (faiblement +), *G. mycenopsis* ss. Ricken (+); *Pholiota flammans* Fr. (+); *Flammula alnicola* Fr. (faiblement +), *F. carbonaria* Fr. (—); *Hypholoma fasciculare* Huds. ex Fr. (—); *Stropharia squamosa* Pers. ex Fr. (faiblement +), *S. æruginosa* Curt. ex Fr. (+); *Panæolus campanulatus* L. ex Fr. (+), *P. fimicola* Weinm. ex Fr. (+).

Coprinacées : *Psathyra pennata* Fr. (+); *Lacrymaria velutina* (Pers. ex Fr.) (faiblement +), *L. pyrrhotricha* (Holmsk.) (+); *Coprinus plicatilis* Curt. ex Fr. (+), *C. plagioporus* Romagn. (+), *C. verrucispermus* Joss. (+).

Lépiotacées : *Lepiota procera* Scop. ex Fr. (faiblement +), *L. lutea* ss. Guéguen (—), *L. excoriata* Schaef. ex Fr. (—); *Psalliota abruptibulba* Peck. (+).

Aphyllophorales. — Stéréinées : *Stereum sanguinolentum* Alb. et Schw. ex Fr. (—), *S. complicatum* (Fr.) (—), *S. striatum* (Fr.) (—).

C. Discussion. — Bien que la liste qui précède révèle des comportements comparables entre plusieurs espèces voisines, le nombre des champignons étudiés est encore trop faible pour qu'il soit possible de porter un jugement définitif sur l'intérêt systématique d'une telle étude. Par contre, il est largement suffisant pour nous permettre de conclure que l'allantoïnase est présente dans le mycélium de très nombreux Hyménomycètes, contrairement à ce que pourraient faire croire les indications

de Brunel qui n'avait étudié que le mycélium de cinq espèces. Toutefois dans 35 % des espèces étudiées par nous, le mycélium paraît dépourvu d'allantoïnase, alors que selon les recherches de Brunel qui portent sur près de 300 espèces d'Hyménomycètes, les carpophores de ceux-ci en renferment toujours.

(1) A. BRUNEL, *Le métabolisme de l'azote purique chez les Champignons* (*Thèse Doct. Sc. nat.*, Paris, 1936, 186 pages); *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2424.

(2) G. YOUNG et C. CONWAY, *J. Biol. Chem.*, 152, 1944, p. 245-253.

(*Laboratoire de Microbiologie et de Mycologie, Faculté des Sciences, Lyon.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Crassulacées. Développement de l'embryon chez le* Kalanchoe verticillata *Jacq.* Note de Mlle **Jacqueline Fétré** et M. **André Lebègue**, présentée par M. René Souèges.

L'embryogénie du *Kalanchoe verticillata* confirme l'homogénéité fondamentale des Crassulacées. Son développement présente cependant, avec celui des *Sedum*, des variations notables touchant l'hypophyse, le suspenseur et l'haustorium micropylaire.

Les recherches portant sur l'embryogénie des Crassulacées sont fort peu nombreuses. En dehors d'un Mémoire de Johan Mauritzon, en 1931, qui n'apporte, sur de multiples espèces, que des documents embryologiques fragmentaires et parfois inexacts ([1]), les seules investigations sur cette famille sont celles de R. Souèges pour le *Sedum acre* L. ([2]), de P. Crété pour le *Cotyledon Umbilicus* L. ([3]) et, plus récemment, de A. Lebègue pour le *Sedum dasyphyllum* L. ([4]). La sous-famille des Kalanchoïdées a été particulièrement délaissée à ce point de vue. Ses caractères sont pourtant remarquables. Si l'indépendance des carpelles est constante, on pourrait opposer, par contre, la multiplicité des pièces florales et la dialycarpellie des *Sedum* à la tétramérie des *Kalanchoe* où la corolle *gamopétale* forme un tube plus au moins tétragone muni de lobes généralement courts. Pour préciser dans quelle mesure ces caractères morphologiques traduisent des différences plus profondes et pour déterminer l'étendue des variations embryologiques éventuelles, nous avons suivi le développement complet de l'embryon chez le *Kalanchoe verticillata* Jacq. dont nous devons les follicules, provenant de serre, à Mlle Y. Veyret.

Il se constitue, tout d'abord, une tétrade seconde de la catégorie A_2 (*fig.* 1 à 7). Le corps embryonnaire s'édifie de façon identique à celui des *Sedum*. Des quadrants *q* (*fig.* 8) et des octants *l* et *l'* s'organisent à partir de *cc* (*fig.* 9 à 12). Les octants supérieurs *l* donnent la région cotylée *sensu lato* (*fig.* 20 à 30). Les octants inférieurs *l'* engendrent l'axe hypocotylé (*fig.* 14 à 30). Le blastomère moyen, *m*, de la tétrade seconde, peut se convertir d'emblée en hypophyse véritable (*fig.* 16 et 19). Toutefois ce rôle peut être également dévolu à une cellule *d*, fille supérieure de *m* (*fig.* 15), la différenciation hypophysaire se trouvant ainsi retardée d'une génération. En règle générale l'hypophyse est partagée par une cloison en verre de montre (*fig.* 16, 19 et 21). On observe cependant des parois obliques (*fig.* 12 et 23) ou même, comme en 20, franchement verticales. Le cloisonnement de la coiffe apparaît plus rapide que celui qui s'effectue dans les initiales de position au sommet radiculaire (*fig.* 24 à 28 et 30). A la différence de ce qu'on observe chez les *Sedum*, l'élément inférieur *ci* de la tétrade seconde ne subit pas de cloisonnements cruciaux. Il fournit, au contraire, par divisions verticales un court filet suspenseur de deux ou trois éléments superposés (*fig.* 8 à 29). La cellule basale *cb* du proembryon bicellulaire s'hypertrophie dès l'origine, devient trapue, pyriforme ou cordiforme. Son noyau grossit et souvent dégénère. Elle émet parfois, à sa base, des prolongements haustoriaux, analogues à celui qui est représenté dans la figure 4, lesquels s'insinuent dans les tissus voisins du micropyle et les désorganisent. Cependant, nombreux sont les embryons qui ne possèdent que des prolongements rudimentaires (*fig.* 9) ou n'en présentent même pas (*fig.* 6 et 26).

Ainsi, les lois fondamentales de l'embryogenèse du *Kalanchoe* doivent-elles être rapportées au type du *Sedum*. La famille des Crassulacées

apparaît donc, du point de vue embryologique, parfaitement définie. Cependant, on observe des variations importantes touchant l'hypophyse, le suspenseur et l'haustorium, dont nous avons déjà fait état au sujet du

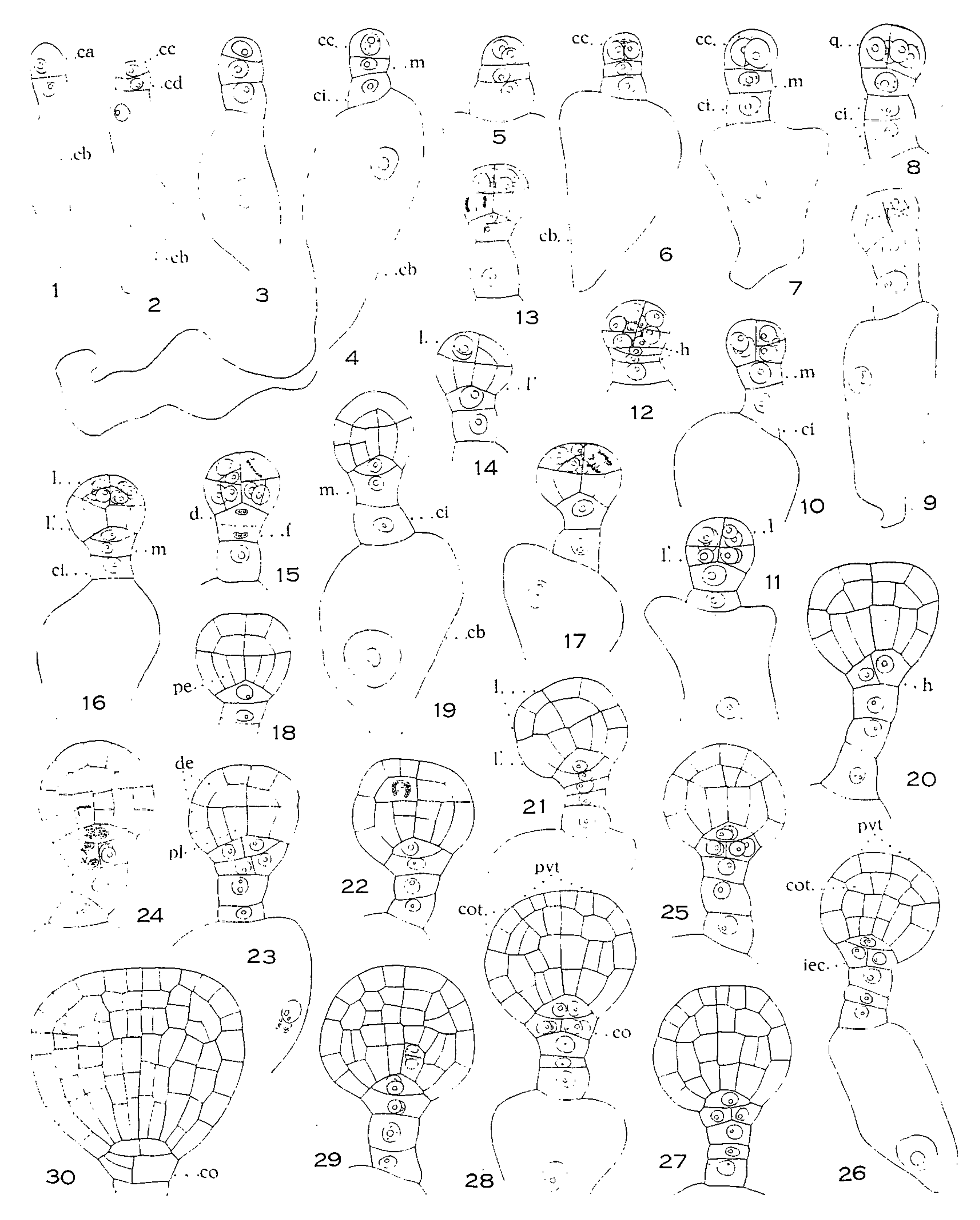


Fig. 1 à 30. — *Kalanchoe verticillata* Jacq. — Embryogenèse : *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *cc* et *cd*, cellules filles de *ca*; *m* et *ci*, cellules filles de *cd; d* et *f*, cellules filles de *m*; *q*, quadrants; *l* et *l'*, octants supérieurs et inférieurs; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl.* plérome; *iec*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire; *co*, coiffe; *h*, hypophyse; *pvt*, point végétatif de la tige; *cot*, cotylédon. (G × 400.)

Sedum dasyphyllum, mais qui apparaissent ici de façon plus frappante. Chez le *Kalanchoe*, l'hypophyse provient de la cellule moyenne *m* de la tétrade seconde ou de sa cellule fille; cette cellule privilégiée se différencie, soit dès le stade des octants, soit beaucoup plus tardivement, après la séparation des histogènes du corps embryonnaire (*fig.* 12 et 18); ses premiers cloisonnements présentent des directions variables qui conditionnent la précocité des différenciations. L'éventail des possibilités évolutives du *Kalanchoe* se montre donc beaucoup plus ouvert que chez les *Sedum* jusqu'à présent examinés. En deuxième lieu, les prolongements haustoriaux de la cellule basale *cb*, importants et tentaculaires chez les *Sedum*, se réduisent souvent, chez le *Kalanchoe*, à de courtes expansions ou font défaut. Enfin, la cellule inférieure *ci* de la tétrade seconde, qui, chez les *Sedum*, engendre par divisions cruciales un massif paucicellulaire, ne fournit, chez le *Kalanchoe*, qu'un très court filet suspenseur obtenu par divisions verticales. Sur ce point, l'aspect de l'embryon diffère nettement de celui des *Sedum*. Il ressemble davantage à celui du *Cotyledon*. Cette particularité confirme le bien-fondé des positions voisines attribuées en Systématique aux Kalanchoïdées et aux Cotylédonoïdées, ainsi que de l'opinion de Baillon qui signale le genre *Kalanchoe* comme très voisin des *Cotyledon* [5].

[1] J. Mauritzon, *Studien über die Embryologie der Familien* Crassulaceæ *und* Saxifragaceæ, Lund, 1933.

[2] R. Souèges, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 521 et *Bull. Soc. bot. Fr.*, 74, 1927, p. 234; 83, 1936, p. 13 et 317.

[3] P. Crété, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1311 et 1454.

[4] A. Lebègue, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1265.

[5] H. Baillon, *Histoire des Plantes*, Hachette, III, Paris, 1872, p. 311.

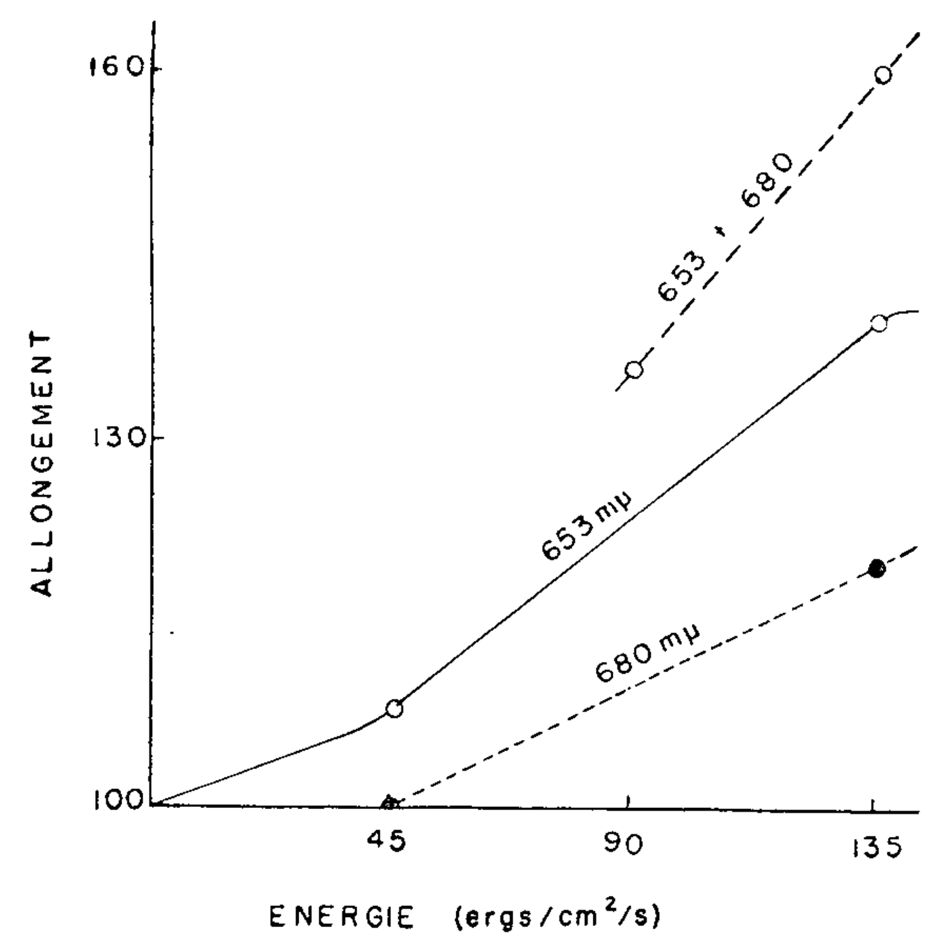
(*Faculté des Sciences, Université de Lille, Collège scientifique universitaire d'Amiens, Laboratoire de Botanique.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude des propriétés photochimiques du phytochrome.* Note de M. **Jacques Aghion**, M[lles] **Claude Jouglard** et **Andrée Lourtioux**, présentée par M. Raoul Combes.

Les lumières rouge clair et rouge lointain, administrées simultanément, ont un effet synergique sur la croissance de fragments de coléoptiles d'Avoine maintenus en survie.

La croissance des plantules étiolées de Graminées est contrôlée par les lumières rouge clair (650-660 mμ) et rouge lointain (730-740 mμ) par l'intermédiaire du « phytochrome » (¹). La présente Note a pour objet de préciser quelques propriétés photochimiques du phytochrome.

Les fragments de coléoptiles d'avoine Brighton utilisés sont longs de 4 mm et sont pris 2 mm sous l'apex des plantules, 72 h après le semis. Les conditions expérimentales ont été décrites en détail par ailleurs (²) : les fragments de coléoptiles sont mis en survie pendant 18 h dans un tampon phosphate-citrate (³), dans des éclairements colorés bien définis; la lumière émise par une lampe de microscope atteint les fragments de coléoptiles à travers diverses épaisseurs de gaze (chaque épaisseur a une transmission d'environ 50 %) et des filtres interférentiels Balzers de la série B-40, ayant une transmission maximale de 40 % et une bande passante de 12 mμ de large. Les énergies lumineuses ainsi obtenues sont trop faibles pour permettre la moindre photosynthèse; par contre, dans les couleurs conve-



Allongement des fragments de coléoptiles d'Avoine en fonction de l'énergie lumineuse, dans diverses longueurs d'onde. L'allongement est calculé en pour-cent de celui des témoins maintenus à l'obscurité.

nables, elles sont susceptibles de transformer la protochlorophylle en chlorophylle *a*.

L'allongement des coléoptiles est exprimé en pour-cent de l'allongement des témoins restés pendant 18 h à l'obscurité. La figure 1 représente ces allongements dans diverses couleurs, et sous diverses énergies. Cette figure montre clairement une action synergique des longueurs d'onde de 653 et 680 mμ lorsqu'elles sont données ensemble. Cet effet ressemble fortement à l'effet Emerson, découvert avec les pigments photosynthétiques [4].

Si, au lieu de lumière à 680 mμ, c'est à 742 mμ et avec la même énergie que sont éclairés les fragments de coléoptiles, l'effet obtenu est exactement le même. Il semble donc, en conclusion de nos expériences, que la transformation du phytochrome de l'une de ses formes en l'autre est plus « physiologiquement active » que la simple accumulation de la forme absorbant le rouge lointain. Ce point fera l'objet d'une discussion plus approfondie par ailleurs, mais il est en contradiction avec l'idée classiquement admise selon laquelle l'importance de la forme absorbant le rouge lointain est fondamentale : il est en effet courant d'admettre que cette forme seule, appelée parfois enzyme-pigment, a un rôle dans les processus de développement et de croissance contrôlés par le phytochrome [5].

(1) W. L. Butler, K. H. Norris, H. W. Siegelman et S. B. Hendricks, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 45, 1959, p. 1703.

(2) J. Aghion, C. Jouglard et A. Lourtioux, *Physiol. Plantarum*, 15, 1962, p. 452.

(3) J. P. Nitsch et C. Nitsch, *Plant Physiol.*, 31, 1956, p. 94.

(4) R. Emerson, R. Chalmers et C. Cederstrand, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 43, 1957, p. 133.

(5) H. Mohr, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 13, 1962, p. 465.

(*Laboratoire du Phytotron, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution des substances azotées, des glucides et des acides organiques des feuilles d'*Acer pseudoplatanus *L. parasitées par* Pediaspis aceris *Forst.* Note de Mlles **Lucienne Kientzler, Jeannine Bringay** et **Françoise Cibille**, présentée par M. Raoul Combes.

Dans un travail précédent ([3]) nous avons mis en évidence les modifications du métabolisme azoté déterminées par la présence de galles d'*Eryophyes macrorrhynchus* Nal., sur les limbes d'*Acer campestre* L. Nous avons recherché si des variations comparables s'observent dans les feuilles d'*Acer pseudoplatanus* L. parasitées par *Pediaspis aceris* Forst., tant en ce qui concerne l'azote que les glucides et les acides organiques.

Les limbes sains (Ls) et parasités (Lp) des feuilles d'*Acer pseudoplatanus* ont été récoltés aux mois de juillet et de septembre. Les cécidies ont été isolées et réparties pour la première récolte en deux lots correspondant aux stades : jeune, uniloculaire (G_1) et plus âgé, pluriloculaire (G_2). Une série des différents lots a été desséchée sous vide à la température du laboratoire, l'autre a été fixée à l'alcool éthylique bouillant en vue de recherches chromatographiques.

Les dosages d'azote total, azote soluble et acides aminés libres ont été réalisés selon les techniques indiquées antérieurement ([3]).

Les résultats concernant les teneurs en azote total et en azote soluble en milligrammes par gramme de substance sèche sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Récoltes	Juillet.				Septembre.		
Lots	Ls.	Lp.	G_1.	G_2.	Ls.	Lp.	G_2.
Azote total	22,8	19,1	18,7	7	19,7	18	6,1
» soluble	12,3	4	6	3,6	5,5	4	3,3
» soluble (%) d'azote total	53	20	32	51	27	22	54

L'augmentation considérable du taux d'azote soluble par rapport à l'azote total, signalée par M. Molliard ([5]) s'observe ici très nettement au cours du développement de la galle.

La répartition des acides aminés dans les différents lots et leur concentration en milligrammes par gramme de substance sèche figurent au tableau II.

Treize acides aminés ont été rencontrés, très diversement répartis qualitativement et quantitativement suivant les différents lots. Seule la lysine se retrouve à tous les stades, à une concentration relativement élevée. *Cependant les substances azotées solubles représentant des formes plus complexes que les acides aminés et se rapprochant vraisemblablement des substances protéiques digestibles restent les plus abondantes particulièrement dans les galles jeunes.*

TABLEAU II.

Récoltes	Juillet.				Septembre.		
Lots	Ls.	Lp.	G_1.	G_2.	Ls.	Lp.	G_2.
Lysine	3,966	3,352	2,579	6,656	0,258	1,987	8,194
Histidine	0,011	–	–	0,037	–	–	0,020
Arginine	–	0,130	–	–	–	–	–
Acide cystéique	0,082	0,061	0,002	0,163	–	0,039	0,071
» aspartique	–	0,075	–	0,078	–	–	0,058
Proline	0,601	–	–	–	–	–	–
Alanine	0,221	0,339	–	0,292	0,056	0,025	0,039
Cystine (*)	–	–	–	+	+	+	+
Valine	–	–	0,039	–	–	–	–
Méthionine	–	–	–	–	0,040	–	–
Leucine	0,508	–	–	–	0,237	–	0,064
Tyrosine	–	0,235	–	–	0,018	0,007	–
Phénylalanine	0,446	0,406	1,251	0,236	0,234	0,085	–
TOTAUX	5,835	4,598	3,871	7,462	0,843	2,143	8,446

(*) Le dosage de la cystine ne peut être effectué par la méthode colorimétrique.

La recherche qualitative et quantitative des glucides libres dans les différents lots a été réalisée selon les méthodes chromatographiques exposées antérieurement [4]. Huit sucres toujours présents ont pu être identifiés : glucose, lévulose, saccharose, raffinose, maltose, xylose, ribose et rhamnose. Un cétoheptose qu'il n'a pas été possible de séparer du glucose, malgré les différents systèmes solvants utilisés, a été mis en évidence. Un heptose possédant ces mêmes propriétés a été récemment signalé dans les feuilles de *Pelargonium peltatum* L. et de *Bryophyllum Daigremontianum* Berg. [2].

Les teneurs des différents lots en sucres, exprimées en milligrammes par gramme de substance sèche sont portées dans le tableau III.

TABLEAU III.

Récoltes	Juillet.				Septembre.		
Lots	Ls.	Lp.	G_1.	G_2.	Ls.	Lp.	G_2.
Saccharose	0,86	2,46	5,35	6,59	3,33	9,56	0,93
Lévulose	0,44	0,92	5,10	9,13	1,65	3,45	1,28
Glucose	1,66	0,94	1,89	5,04	0,44	0,23	0,95
Heptose	0,20	0,14	0,08	Traces	0,20	0,20	Traces

L'examen de ce tableau montre que l'action du parasite se traduit par un enrichissement notable des limbes en saccharose et lévulose, qui croît au cours du vieillissement. Dans les galles, au contraire, où la concentration en glucides libres est toujours très supérieure à celle des limbes sains ou parasités dans les stades jeunes, on observe une chute très importante de la richesse glucidique au cours de leur lignification.

Les acides organiques ont été séparés sur gel de silice suivant la technique de Bove et Raveux ([1]). Les principaux acides organiques déterminés dans les différents lots, et leur concentration exprimée en milliéquivalents pour 100 g de matériel sec sont portés dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

Récoltes................	Juillet.				Septembre.		
Lots....................	Ls.	Lp.	G_1.	G_2.	Ls.	Lp.	G_2.
Acidité totale..............	53	30,2	118,5	60,5	63,2	26,2	5,5
Acide fumarique..........	7	3,5	15	1,2	4	2	0,4
» itaconique..........	–	–	4	0,09	–	–	–
» succinique..........	2	4,2	5	0,7	1	1	0,1
» transaconitique......	–	0,6	8,4	0,7	–	0,8	0,27
» oxalique............	16	9,5	30,5	7,6	18	5,2	0,75
» malique............	6	1,1	20	11	15	8,2	0,93
» citrique............	10	5	17,3	6	17	6,4	0,26
» isocitrique..........	1	5,5	2,8	3	0,4	2	0,25
» tartrique...........	9	–	11,2	28	5	–	2,20

Les limbes parasités sont moins riches quantitativement en acides organiques que les limbes non attaqués; par contre dans les galles jeunes, ceux-ci sont très abondants. Leur concentration diminue beaucoup avec la différenciation de la galle et devient nettement supérieure à celle des limbes sains ou parasités.

Ainsi les acides organiques diminuent considérablement au cours du vieillissement des cécidies tandis que, corrélativement, leur richesse en sucre augmente. M. Molliard ([5]) a fait la même constatation en ce qui concerne les galles de *Schizoneura lanuginosa* Hartig; il en a conclu que le métabolisme glucidique des galles est comparable à celui des fruits.

([1]) L. BOVE et R. RAVEUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 376.

([2]) L. GYR, *Rev. gén. Bot.*, 68, 1961, p. 589.

([3]) L. KIENTZLER, M. BARADEL et G. KILBERTUS, *Bull. éc. nat. sup. agro. Nancy*, 4, 1962, p. 34.

([4]) L. KIENTZLER et J. BETTINGER, *Bull. soc. lor. Sc.*, 1, 1962, p. 34.

([5]) M. MOLLIARD, *Rev. Gén. Bot.*, 25, 1913, p. 225.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Nancy.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Mécanismes moléculaires de l'interaction entre l'acide indole-3-acétique et l'acide gibbérellique sur la croissance cellulaire*, Note de M. **Jacques Ricard**, Mlle **Maguy Borel** et M. **Fabien Peretti**, présentée par M. Raoul Combes.

Une étude cinétique du grandissement cellulaire suggère l'existence, dans la protéine-substrat, de deux « centres actifs ». L'un est susceptible de fixer une molécule d'auxine, l'autre une molécule d'acide gibbérellique. Le « centre actif » capable de fixer l'acide indole-3-acétique est partiellement masqué dans les cellules jeunes et devient progressivement utilisable au cours du grandissement de la cellule.

Il est bien connu, à l'heure actuelle, que l'acide indole-3-acétique (IAA) et l'acide gibbérellique (GA) sont tous deux aptes à induire le grandissement cellulaire. Le but de la présente Note est l'étude du mécanisme moléculaire de leur interaction.

Les méthodes utilisées sont très voisines de celles employées dans des travaux antérieurs [(1), (2)]. La croissance cellulaire est estimée par une mesure de l'allongement, en présence d'IAA, de GA, ou de mélanges d'IAA et de GA, de segments prélevés à 3 mm du sommet sur des coléoptiles de Blé (variété Vilmorin 49).

Aussi bien en présence d'acide indole-3-acétique seul ou d'acide gibbérellique seul, qu'en présence de mélanges de ces deux substances, les courbes des variations de la vitesse de croissance en fonction de la concentration en IAA ou en GA, sont des arcs d'hyperbole. Nous reproduisons ci-dessous, à titre d'exemple, deux courbes représentant, en fonction de la concentration en IAA, les variations de la vitesse de croissance induite par l'acide indole-3-acétique en l'absence ou en présence d'acide gibbérellique (*fig.* 1).

Dans toutes les expériences réalisées, il a été permis d'observer :

— une diminution de la vitesse maximale de croissance induite par l'IAA sous l'action de l'acide gibbérellique;

— une augmentation de la constante apparente d'affinité de l'IAA pour la protéine-substrat en présence de GA;

— la réalisation de l'égalité (1) :

$$\frac{dC_T^*}{dt} + V_e^* = \frac{dC_{Tg}^*}{dt} + V_{eg}^*, \qquad (1)$$

dans laquelle dC_T^*/dt représente la vitesse de croissance des cellules en l'absence d'IAA et de GA, dC_{Tg}^*/dt la vitesse de croissance en l'absence d'IAA et en présence de GA, V_e^* la vitesse de croissance maximale en présence d'IAA et en l'absence de GA et V_{eg}^* la vitesse de croissance maximale en présence d'IAA et de GA.

Pour interpréter ces résultats expérimentaux nous proposons le modèle physicochimique représenté ci-dessous (*fig.* 2).

Dans ce modèle S représente la protéine-substrat, A_e l'auxine externe, A_i l'une des auxines naturelles, G l'acide gibbérellique, K les constantes d'affinité des régulateurs de croissance pour le substrat, $\varkappa$ les constantes

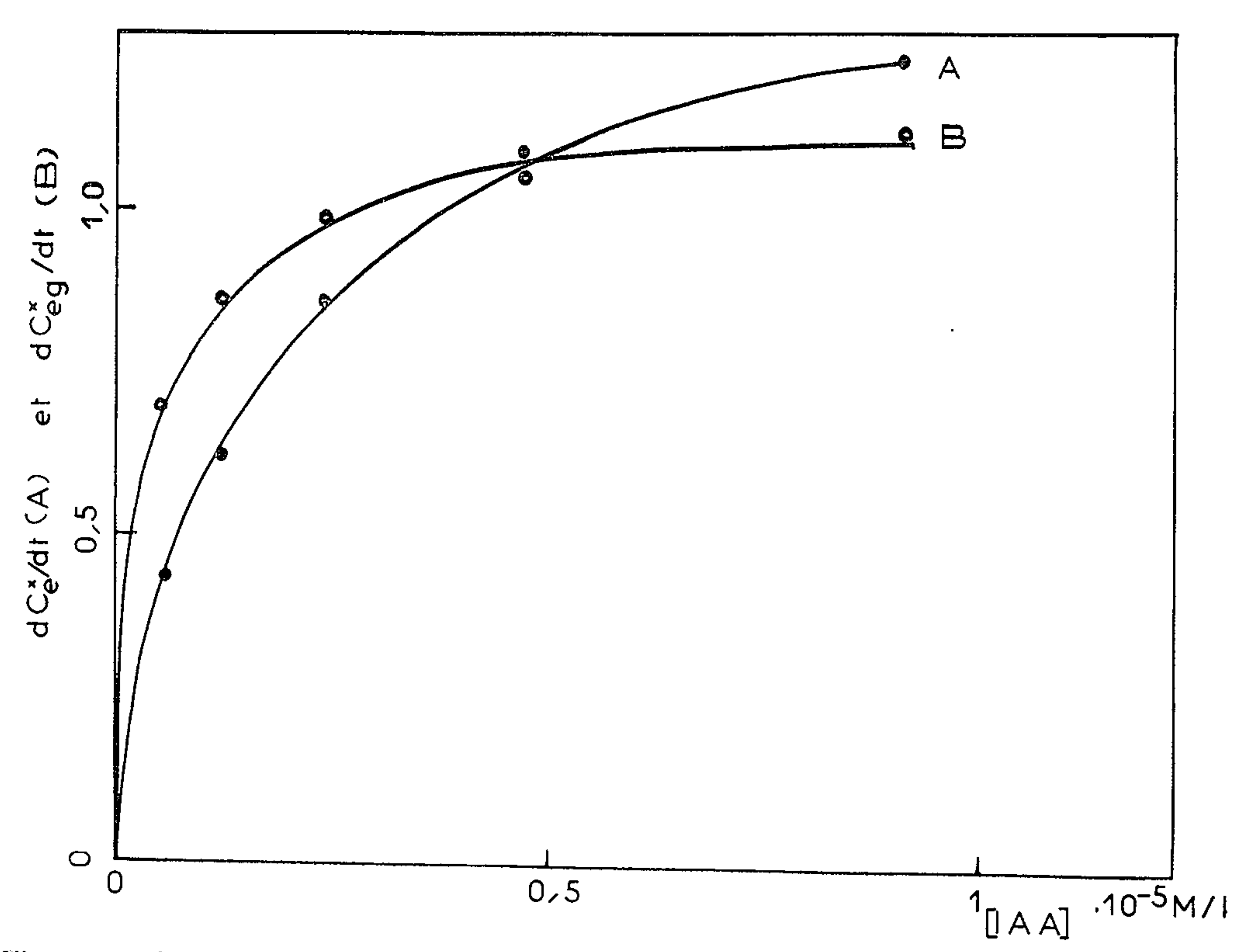


Fig. 1. — Variations de la vitesse initiale de croissance des segments de coléoptile en fonction de la concentration en acide indole-3-acétique. dC^*_e/dt et dC^*_{eg}/dt représentent respectivement les vitesses de croissance (en mm/6 h) en l'absence (courbe A) et en présence (courbe B) d'une quantité constante ($0.73.10^{-5}$ M/l) d'acide gibbérellique. Ces valeurs des vitesses sont exprimées par rapport à celles de segments témoins croissant en l'absence (dC^*_T/dt) ou en présence (dC^*_T/dt) d'acide gibbérellique.

$$C_i \xleftarrow{\varkappa_i} SA_i \overset{K_i}{\rightleftharpoons} S \overset{K_e}{\rightleftharpoons} SA_e \xrightarrow{\varkappa_e} C_e$$

$$SA_i \overset{K_{ig}}{\rightleftharpoons} GSA_i \qquad S \overset{K_g}{\rightleftharpoons} GS \qquad SA_e \overset{K_{eg}}{\rightleftharpoons} GSA_e$$

$$C_{ig} \xleftarrow{\varkappa_{ig}} GSA_i \overset{K_{ig}}{\rightleftharpoons} GS \overset{K_{eg}}{\rightleftharpoons} GSA_e \xrightarrow{\varkappa_{eg}} C_{eg}$$

$$GS \xrightarrow{\varkappa_g} C_g$$

Fig. 2.

de vitesse de croissance, C_e, C_g, C_{eg}, C_i, C_{ig} les fractions de la croissance globale contrôlées respectivement par l'IAA, par le GA, par l'ensemble IAA-GA, par l'une des auxines internes et par l'ensemble auxine interne-GA.

Ce modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Il prévoit en particulier que les courbes des variations de la vitesse de croissance en fonction de la concentration en IAA, aussi bien en l'absence qu'en présence de GA, sont des arcs d'hyperbole. On peut démontrer à partir des équations de la figure 2 que la constante apparente d'affinité de l'IAA pour la protéine-substrat ne pourra être augmentée en présence de GA que si $K_{eg} > K_g$ et $K'_{eg} > K_e$. De la même manière, pour que l'égalité (I) soit satisfaite, il faut que $\varkappa_e = \varkappa_{eg}$.

Le modèle proposé implique donc que l'acide indole-3-acétique et l'acide gibbérellique peuvent se fixer sur la même protéine-récepteur au niveau de deux « centres actifs » différents. Puisque $K_{eg} > K_g$, $K'_{eg} > K_e$ et $\varkappa_{eg} = \varkappa_e$, il faut aussi admettre que la fixation d'une molécule d'acide gibbérellique sur la protéine-substrat est beaucoup plus rapide si celle-ci a fixé, au préalable, une molécule d'acide indole-3-acétique. De la même manière, la fixation d'une molécule d'IAA sur le récepteur est plus rapide si celui-ci a déjà fixé une molécule de GA. Par contre, la décomposition du complexe binaire IAA-substrat, dont dépend la croissance, est aussi rapide que celle du complexe ternaire IAA-substrat-GA.

De plus, il a déjà démontré ([3]) que des cellules très jeunes ont leur croissance fortement induite par l'acide gibbérellique mais non par l'IAA. Comme ces deux régulateurs de croissance sont capables de se fixer sur une même protéine-récepteur au niveau de deux « centres actifs » différents, il s'ensuit que le « centre actif » (*g*) susceptible de fixer l'acide gibbérellique est utilisable pour cette substance dès le début de la croissance de la cellule, alors qu'au contraire le « centre actif » (*a*) sur lequel pourra se fixer l'IAA ne devient utilisable que plus tardivement. Donc, au cours du grandissement des cellules végétales, il y aurait un « démasquage » progressif du « centre actif » *a*. Cette interprétation est en parfait accord avec des résultats antérieurs ([1]) concernant l'évolution, dans les cellules, de la quantité de protéine-substrat utilisable pour la croissance.

(1) J. Ricard, *Ann. Physiol. végét.*, 3, 1961, p. 5-31.
(2) J. Ricard et G. Noat, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4502.
(3) J. Ricard et J.-P. Nitsch, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1891.

(*Laboratoire de Physiologie végétale,*
Faculté des Sciences, Marseille.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence du rôle d'une zone subthalamique dans le mécanisme de l'éveil.* Note (*) de M. **Robert Naquet**, Mlle **Monique Denavit** et Mme **Denise Albe-Fessard**, transmise par M. Robert Courrier.

La localisation dans le névraxe de zones capables de provoquer le sommeil ou l'éveil a jusqu'ici été recherchée en opérant soit par stimulation, soit par destructions localisées (coagulations ou sections) évidemment définitives. C'est pourquoi nous avons essayé de produire des effets réversibles en appliquant une technique permettant de réaliser un refroidissement temporaire et bien localisé. Ainsi la même préparation peut-elle servir de contrôle avant et après refroidissement.

Trente-quatre chats ont été utilisés. Opérés sous éther, ils sont ensuite immobilisés au flaxédil. Des électrodes de dérivation monopolaire, avec référence sinusale, sont glissées à l'intérieur d'étroites perforations pratiquées dans l'os en des points symétriques. La tension artérielle et le rythme cardiaque sont contrôlés.

La sonde réfrigérante est celle mise au point par Weil, Chanteur et Dondey ([1]), et déjà utilisée par Dondey, Albe-Fessard et Le Beau ([2]). Elle a été munie d'un nouveau dispositif permettant la détente du fluide introduit (butane dans notre cas) à des pressions finales variables, d'où la possibilité de modifier la température par paliers entre + 30 et + 10°C. La sonde est introduite au travers d'autres perforations osseuses.

Les isothermes s'allongeant légèrement au long de la sonde réfrigérante, nous avons voulu tenir compte de ce défaut en explorant le tronc cérébral par des voies d'accès différentes, verticalement, obliquement et horizontalement (d'arrière en avant, en passant au travers du cervelet; ou, d'avant en arrière après évidement de la cavité orbitaire). Ainsi nous pouvions délimiter au mieux la topographie des régions les plus sensibles au froid, c'est-à-dire celles dont le refroidissement donne les modifications de l'activité corticale les plus nettes pour des variations de température les moins importantes. Un thermocouple accolé à la sonde mesure la température locale.

Nous avions déjà montré que lors d'un refroidissement localisé de la formation réticulée du tronc cérébral ([3]), seul le refroidissement de la partie antérieure de cette structure était capable de provoquer l'apparition de ralentissements homolatéraux de l'activité corticale. Cette série expérimentale s'est poursuivie par l'exploration du diencéphale (sous-thalamus, hypothalamus et thalamus). La région la plus sensible s'est avérée être sous-thalamique (coordonnées stéréotaxiques moyennes : antérieur, 7 à 9; latéral, 0 à 4; hauteur, — 2 à — 4).

Le refroidissement de cette région (repérée dans la figure 1 sur une coupe sagittale) provoque : *a.* pour des températures situées entre 20 et 30°,

une accélération de l'activité corticale; *b.* pour des températures situées au-dessous de 20°, un ralentissement des activités corticales avec superposition de fuseaux périodiques, soit homolatéral (lat. de la sonde : 2 à 4), soit bilatéral (lat. : 0 à 1).

Ce ralentissement de l'activité corticale n'est ni précédé, ni accompagné d'une chute de la tension artérielle, il est parfaitement réversible et le retour à une température voisine de la normale s'accompagne immédiatement du rétablissement de l'activité rapide antérieure, précédée de son accélération momentanée (*fig.* 2).

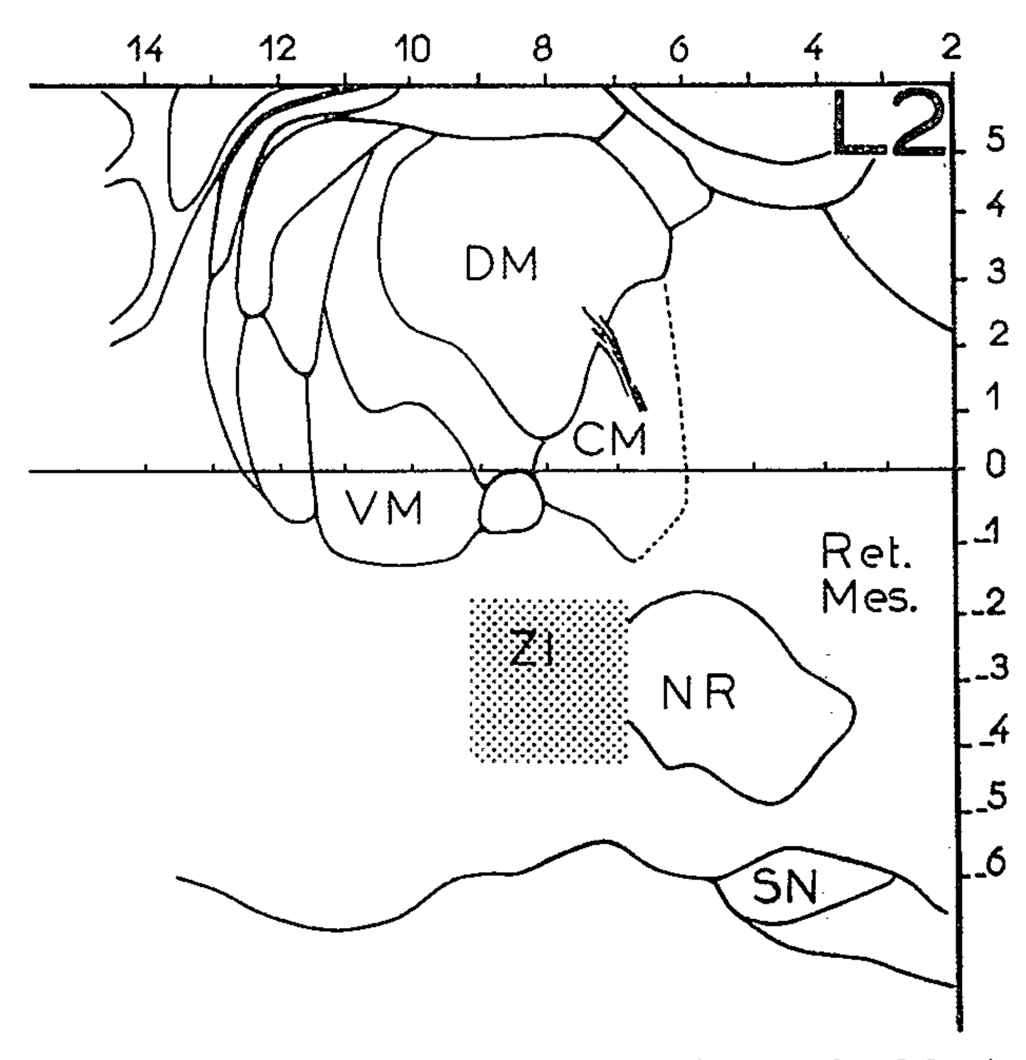


Fig. 1. — Délimitation (en pointillé) de la zone du plan sagittal latéral 2 dont le refroidissement provoque des fuseaux unilatéraux au niveau du cortex. ZI, *Zona incerta*; NR, noyau rouge; CM, centre médian; DM, dorsomédian; VM, n. ventral médian; SN., *Substantia nigra*.

Des refroidissements aussi ménagés de l'hypothalamus et du thalamus, du septum et de la formation réticulée n'ont jamais provoqué de ralentissement de l'activité corticale, mais au contraire le plus souvent des accélérations du rythme, accompagnées ou non selon les lieux, d'augmentation de la tension artérielle.

Les ralentissements corticaux que nous avons obtenus précédemment ([3]) à partir de la région antérieure de la formation réticulée nécessitaient des abaissements de température plus notables. Nous observions donc sans doute dans ce cas les effets d'une diffusion du froid vers l'aire sous-thalamique située juste en avant.

Le mécanisme de ces effets n'est pas encore élucidé. Il peut s'agir en effet, soit du blocage d'un groupe de fibres de passages d'origine réticulée ayant normalement un rôle activateur, soit du blocage d'un centre acti-

vateur extra-réticulé, soit peut-être de modifications vasomotrices de structures mésencéphaliques ou corticales par atteinte locale d'un centre thermosensible ([4]). Nous comptons sur des expériences en cours où le comportement de l'animal est étudié après coagulation de la région que nous venons de circonscrire pour nous éclairer sur le mécanisme d'action de cette zone sous-thalamique.

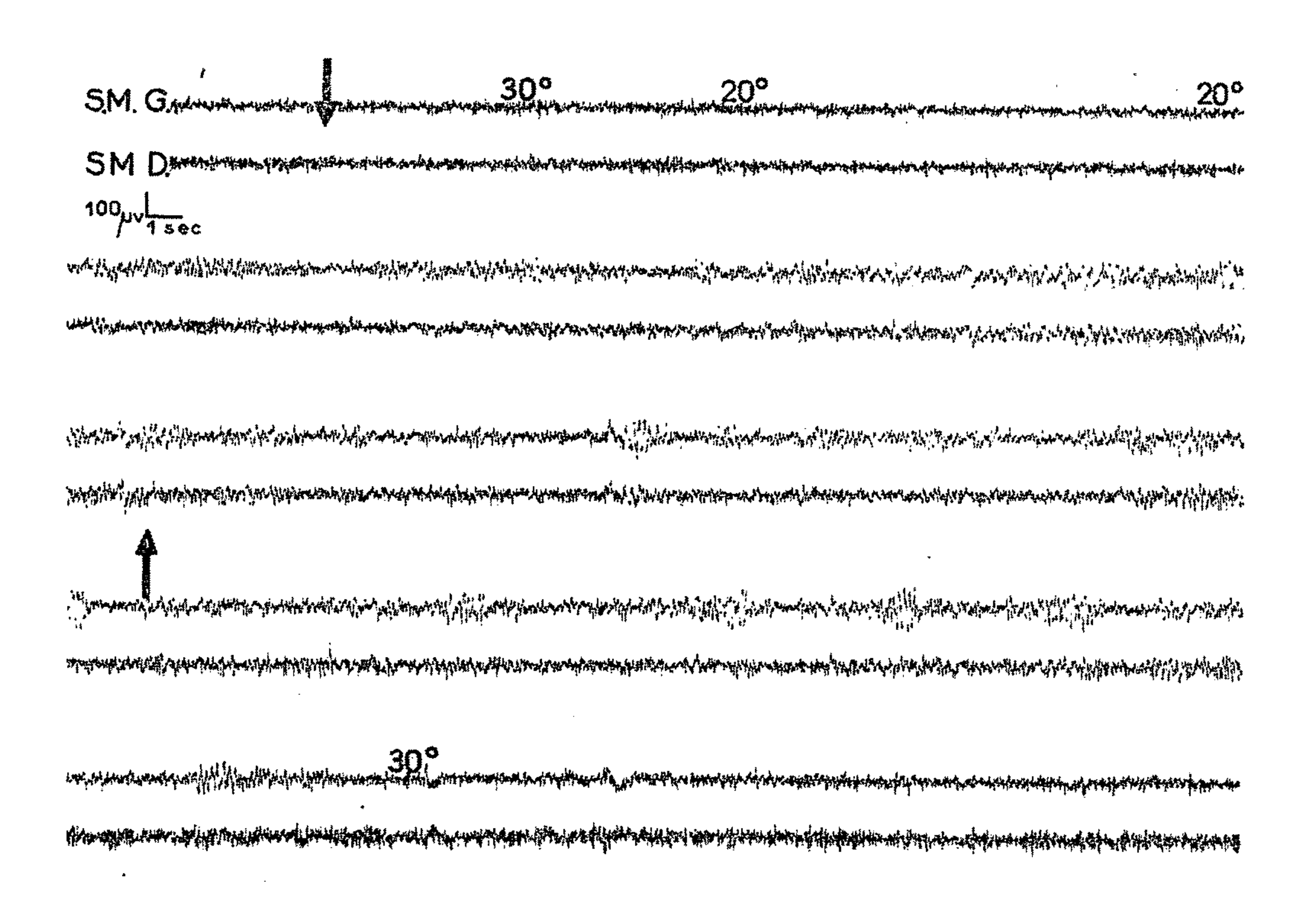


Fig. 2. — Enregistrement des deux cortex suprasylvien médian gauche (SMG) et droit (SMD), pendant une réfrigération subthalamique gauche. Le système de réfrigération est ouvert entre les deux flèches. La température de la zone refroidie est repérée par les chiffres se trouvant au-dessus du tracé du haut.

(*) Séance du 10 septembre 1962.

([1]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2947.

([2]) *E. E. G. Clin. Neurophysiol.* (sous presse).

([3]) *J. Physiol.*, Paris, 54, 1962, p. 386.

([4]) M. Cabanac, *Démonstration expérimentale de l'existence dans l'hypothalamus d'une sensibilité au froid*, Allier, Grenoble, 1961.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la structure de l'aspergillomarasmine A.* Note de Mlle **Anne-Lise Haenni**, MM. **Michel Barbier** et **Edgar Lederer**, présentée par M. Georges Champetier.

La formule (III) est proposée pour l'aspergillomarasmine A.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit deux nouvelles phytotoxines naturelles, extraites d'*Aspergillus flavus oryzæ*, les aspergillomarasmines A et B et nous avons précisé leur rapport avec la lycomarasmine, phytotoxine de *Fusarium lycopersici Sacc.* ([2]).

L'aspergillomarasmine B, $C_9H_{14}O_8N_2$, F 221-231°, $[\alpha]_D$ —20°, est identique à l'acide lycomarasmique obtenu par Liechti ([3]) par hydrolyse ménagée de la lycomarasmine. En milieu acide, l'aspergillomarasmine B donne (par lactamisation) l'anhydroaspergillomarasmine B, identique à la substance J de Plattner et Clauson-Kaas ([2]), ainsi que l'acide L-aspartique et du glycocolle.

Les formules (I) et (II) proposées déjà par Liechti ([3]) pour l'acide lycomarasmique et la substance J respectivement, sont en accord avec nos résultats sur l'aspergillomarasmine B et son dérivé anhydro.

L'aspergillomarasmine A, F 225-236°, $[\alpha]_D$ —48°, est différente de la lycomarasmine, à première vue par la présence d'au moins un groupe aminé libre, dosable selon Van Slyke; les R_f après chromatographie sur papier, dans deux solvants, sont également différents.

La présente Note permet d'attribuer à l'aspergillomarasmine A la formule (III).

Formule brute. — Dans la Note précédente ([1]) nous avions envisagé pour l'aspergillomarasmine A, deux formules brutes possibles : $C_9H_{15}O_7N_3$, ou $C_{10}H_{17}O_8N_3$. La première était basée sur une éventuelle isomérie avec la lycomarasmine, $C_9H_{15}O_7N_3$, et une analogie avec l'aspergillomarasmine B qui a également neuf atomes de carbone; la seconde était mieux en accord avec les analyses élémentaires et avec les résultats des titrages potentiométriques (essais de M. L. Roux).

De nouvelles analyses élémentaires et les résultats exposés ci-dessous sont en accord avec la formule $C_{10}H_{17}O_8N_3$ (calculé %, C 39,10; H 5,54; N 13,70; trouvé %, C 38,83, 39,03; H 5,46, 5,55; N 13,25, 13,50, 13,80).

Hydrolyse acide. — L'hydrolyse de l'aspergillomarasmine A par HCl 6 N à 120° pendant 16 h conduit à trois substances azotées dont deux, à savoir : l'acide aspartique et l'« acide A » avaient déjà été décelées précédemment ([1]). La troisième substance est l'*acide diamino*-2.3 *propionique.* Ce dernier a été identifié par chromatographie sur papier (R_f 0,08 dans butanol-acide acétique-eau, 8 : 2 : 10), par électrophorèse sur papier (6 cm en 4 h dans un tampon pyridine-acide acétique-eau 1 : 10 : 90, pH 6,4 à

10,5 V/cm), et, par chromatographie sur « Dowex 50-X 12 » selon Piez et Morris [4] (essais de M. P. Jollès, Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Paris).

Dans tous les cas, le comportement de la substance est identique à celui de l'acide diamino-2.3 propionique authentique. L'acide aspartique et l'acide diamino-2.3 propionique se trouvent dans les hydrolysats en quantité à peu près équimoléculaire.

Une hydrolyse plus poussée de l' « acide A » libère également de l'acide aspartique et de l'acide diamino-2.3 propionique. Ce résultat nous conduit à admettre que l' « acide A » n'est pas un produit d'hydrolyse de l'aspergillomarasmine A, mais en fait une anhydroaspergillomarasmine A résultant d'une lactamisation [5].

```
      H        CH2——— CH—COOH                   H        CH2—CH—COOH
                                                         /
HOOC—C———N                NH      —H2O→   HOOC—C———N              NH
     |   |               /                                        /
HOOC—CH2 H  HOOC—CH2                      HOOC—CH2     C———CH2
                                                       ||
                                                       O
          (I)                                     (II)
   Aspergillomarasmine B.              Anhydroaspergillomarasmine B.

      H        CH2—CH—COOH                 H       CH2———CH—COOH
              /
HOOC—C———N               NH          HOOC—C———N             NH
     |   |              /                 |   |            /
HOOC—CH2 H            CH2            HOOC—CH2 H  HOOC———CH
                                                         |
                      HC—NH2                             CH2—NH2

                      COOH
          (III)                                  (IV)
   Aspergillomarasmine A.
```

Rappelons que l'aspergillomarasmine B (I) donne, dans les mêmes conditions d'hydrolyse acide, l'anhydroaspergillomarasmine B (II).

Nous avons vérifié que l'hydrolyse acide de l'aspergillomarasmine B ne donne pas d'acide diamino-2.3 propionique.

Structure. — Si l'on compare, d'une part les formules brutes des aspergillomarasmines A et B $\left(A - B = \; >CH—NH_2\right)$, et d'autre part, les produits d'hydrolyse obtenus (acide aspartique dans les deux cas, acide diamino-2.3 propionique à partir de l'aspergillomarasmine A et glycocolle à partir de l'aspergillomarasmine B), on arrive à la conclusion que dans l'aspergillomarasmine A le glycocolle de l'aspergillomarasmine B est remplacé par l'acide diamino-2.3 propionique.

Ceci conduit à envisager les deux formules isomères (III) et (IV) qui expliquent les produits d'hydrolyse obtenus.

Nous avons pu éliminer la formule (IV) par désamination nitreuse de l'aspergillomarasmine A, suivie d'une hydrolyse par HCl 6 N à 120° pendant 16 h.

La formule (III) doit conduire à l'acide aspartique et à l'isosérine; la formule (IV) à l'acide aspartique et à la sérine.

Or, après chromatographie sur papier des produits d'hydrolyse de l'aspergillomarasmine A désaminée, nous avons obtenu de l'acide aspartique et une tache identique par son R_f (0,48 dans le système pyridine-eau 97,5 : 52,5) (6) et la coloration à la ninhydrine à un échantillon authentique d'isosérine (R_f de la sérine : 0,53).

Les résultats de la désamination montrent que le groupe aminé de l'acide aspartique et le groupe β-aminé de l'acide diamino-2.3 propionique ne se trouvent pas sous forme $-NH_2$ dans l'aspergillomarasmine A.

Un essai analogue de désamination de l'anhydroaspergillomarasmine A (« acide A ») donne, après hydrolyse, l'acide aspartique et l'isosérine comme seules substances réagissant à la ninhydrine; ceci indique que le groupe NH_2 de l' « acide A » est libre (7).

(1) M. Robert, M. Barbier, E. Lederer, L. Roux, K. Biemann et W. Vetter, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 187.

(2) N. Clauson-Kaas, Pl. A. Plattner et E. Gäumann, *Ber. Schweiz. Bot. Ges.*, 54, 1944, p. 523; Pl. A. Plattner et N. Clauson-Kaas, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 188.

(3) P. Liechti, *Thèse de l'École Polytechnique*, Zurich, 1958, effectuée sous la direction de E. Hardegger.

(4) K. A. Piez et L. Morris, *Anal. Biochem.*, 1, 1960, p. 187.

(5) L'homogénéité de cette substance est d'ailleurs encore incertaine. Cette question ne sera résolue qu'après isolement de l' « acide A » à l'état pur.

(6) K. L. Rinehart et P. W. K. Woo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6463.

(7) Dans le « morceau en C_3 » qui réunit les deux parties azotées des aspergillomarasmines A et B, la position du carboxyle n'est pas encore déterminée avec certitude. Il pourrait être fixé sur le carbone voisin.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE CELLULAIRE. — *Isolement de cellules vivantes à partir des tissus animaux. Étude critique des méthodes classiques et description de deux techniques originales.* Note de MM. **Émile Segard**, **Jean Montreuil**, Mlle **Annette Colbeau**, MM. **André Dupont**, **Alain Demaille** et **Jules Driessens**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les auteurs ont effectué une étude critique des différentes méthodes qui ont été décrites jusqu'à présent pour isoler des cellules à partir des tissus animaux. Aucune de ces méthodes ne conduit, à partir du foie de Rat, à la préparation rapide de quantités importantes de cellules dont l'intégrité morphologique et biochimique soit préservée. Une technique originale qui obéit à ces divers impératifs est proposée.

De nombreuses méthodes d'isolement des cellules, à partir des tissus animaux, ont été décrites dont les principes sont fondés sur la destruction de la cohésion tissulaire, soit par simple dilacération mécanique, soit par action d'agents complexant le calcium, soit encore par hydrolyse de la substance fondamentale par des mucopolyosidases ou par des protéases. Nous avons entrepris d'effectuer une étude critique des différents procédés qui ont été proposés du point de vue :

1° du rendement et de la pureté des suspensions cellulaires obtenues;

2° de l'intégrité morphologique des cellules contrôlées par l'observation aux microscopes photonique et électronique;

3° de l'intégrité biochimique vérifiée par la mesure de l'activité respiratoire et du métabolisme des acides ribonucléiques.

Notre étude a porté sur l'isolement de cellules du foie de Rat sain, à l'aide des méthodes suivantes :

a. Méthode de dilacération mécanique de Kaltenbach [1] : broyage du tissu dans une solution saline et passage au travers de filtres calibrés;

b. Méthode d'Anderson [2] : perfusion du foie avec une solution de citrate de sodium;

c. Méthode de Branster et Morton [3] : perfusion du foie avec le liquide de Novikoff [4] à base de polyvinylpyrrolidone;

d. Méthode de Dulbecco et Vogt [5] : digestion trypsique;

e. Méthode de Longmuir et Rees [6] : incubation dans une solution de phosphate de sodium à pH 5.

Nos résultats peuvent être résumés de la manière suivante :

1. Les trois premières méthodes fournissent des rendements trop faibles pour servir de base à des recherches biochimiques.

2. La méthode de Dulbecco et Vogt ne nous a pas permis d'isoler des cellules hépatiques intactes.

3. La méthode de Longmuir et Rees répond, seule, aux critères que nous avons précisés plus haut. Elle fournit, en effet, des cellules hépatiques avec un excellent rendement et dans un état de pureté satisfaisant (absence

de noyaux libres, de débris cellulaires et d'amas de plus de deux à quatre cellules).

Cependant, l'activité respiratoire est nulle en milieu exempt de succinate et les acides ribonucléiques n'incorporent pas *in vitro* l'acide phosphorique marqué au ^{32}P, bien que leur composition en nucléotides demeure identique à celle des acides ribonucléiques tissulaires. Les observations microscopiques apportent une explication à cette stase métabolique. En effet, alors que les cellules paraissent normales au microscope photonique, elles montrent, au microscope électronique, de graves altérations dues au contact du tampon phosphate : le noyau est granuleux; les nucléoles sont rarement visibles; les mitochondries sont gonflées et ont perdu leur contenu et leurs crêtes internes; les vésicules ergastoplasmiques sont très vacuolisées. La modification de la composition des solutions de lavage des cellules (solutions de saccharose 0,25 ou 0,88 M; solution de Krebs-Ringer bicarbonatée) ou des conditions de température (+ 4 + 22 ou + 37°C) n'apporte aucune amélioration de la morphologie et de l'activité métabolique.

Ces résultats nous ont incités à utiliser des solutions neutres et à éviter l'emploi de solutions de phosphates minéraux dont l'agressivité vis-à-vis des mitochondries est bien connue depuis les travaux de Lehninger ([7]) et de Chappell et Greville [([8]), ([9])]. En outre, l'amélioration des qualités morphologiques et biochimiques des cellules isolées par incubation dans le liquide de Ringer privé de calcium et additionné de citrate, d'une part, et le souci, d'autre part de nous rapprocher le plus possible des conditions physiologiques de la vie de la cellule nous ont conduits à mettre au point les deux modes opératoires suivants :

Première méthode. — Le tissu, découpé en fragments de quelques millimètres cubes, est maintenu pendant 1 h, à 37°C et sous agitation lente, dans une solution stérile de Ringer contenant du citrate de sodium à la concentration 0,027 M et 8 unités par millilitre de hyaluronidase testiculaire. Les fragments de tissu sont ensuite dilacérés par des aspirations et refoulements successifs dans une pipette épointée. Après une filtration sur gaze, les noyaux libres et les fragments de cellules éclatées sont éliminés par trois à quatre lavages successifs avec la solution d'incubation sans hyaluronidase, suivis chaque fois d'une centrifugation de 5 minutes à 500 g.

Deuxième méthode. — Le mode opératoire est identique, mais l'isolement des cellules est réalisé à l'aide de sérum de veau additionné de citrate de sodium (concentration finale 0,03 M) et de 8 unités de hyaluronidase par millilitre.

Nos résultats sont les suivants :

1° Le rendement et la pureté des suspensions de cellules sont très satisfaisants dans les deux cas, le rendement étant toutefois nettement plus élevé avec la seconde méthode.

2° Le métabolisme *in vitro* des acides ribonucléiques est très actif. Il est plus élevé avec les cellules isolées suivant la première méthode.

3° L'activité respiratoire semble préservée.

4° Le microscope photonique montre que les cellules ont conservé leurs contours polyédriques. Au microscope électronique, l'aspect morphologique est différent suivant que les cellules ont été isolées par l'une ou par l'autre des deux méthodes. La première méthode fournit des cellules avec le noyau dont l'aspect est normal et dont les nucléoles sont parfaitement visibles, avec un cytoplasme dont l'ergastoplasme est pratiquement intact. Seules, quelques mitochondries présentent des altérations discrètes, tout en conservant leurs crêtes internes. La seconde méthode donne des cellules dont les mitochondries sont absolument intactes mais dont le noyau est légèrement altéré. En outre, l'ergastoplasme a disparu. Il est remplacé par un grand nombre de vacuoles.

5° Des contrôles de prolifération en culture permettent d'apprécier la vitalité des hépatocytes puisque, actuellement encore, des cellules sont en survie depuis deux mois, après avoir subi plusieurs repiquages.

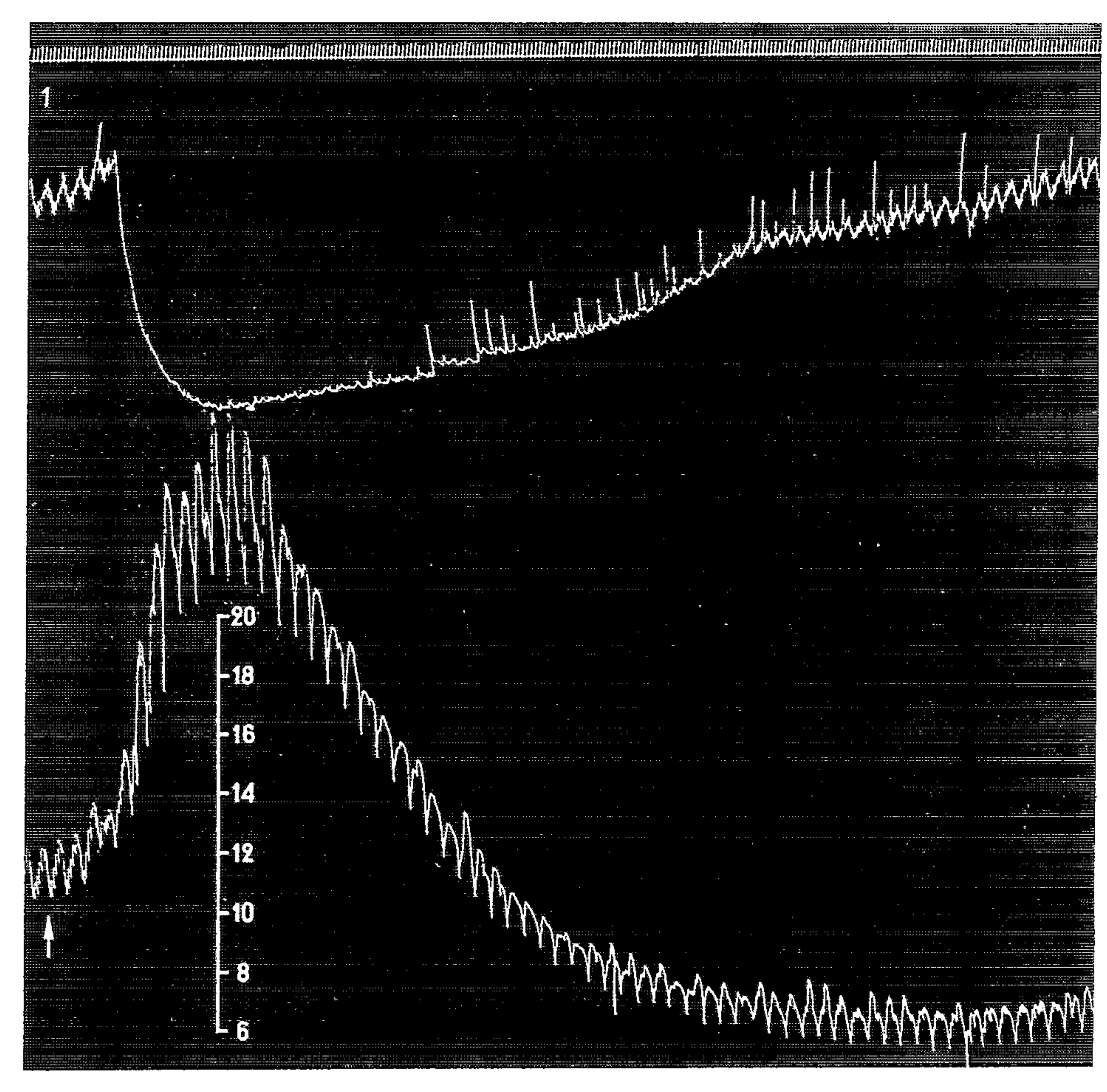
(1) J. P. KALTENBACH, *Fed. Proc.*, 11, 1952, p. 237 et *Exp. Cell. Res.*, 7, 1954, p. 568.
(2) N. G. ANDERSON, *Science*, 117, 1953, p. 627.
(3) M. V. BRANSTER et R. K. MORTON, *Nature*, 180, 1957, p. 1283.
(4) A. B. NOVIKOFF, *J. Biochem. Biophys. Cytol.*, 2, 1956, p. 65.
(5) R. DULBECCO et M. VOGT, *J. Exp. Med.*, 99, 1954, p. 167.
(6) I. S. LONGMUIR et W. REES, *Nature*, 177, 1956, p. 997.
(7) A. L. LEHNINGER, *Biochim. Biophys. Acta*, 48, 1961, p. 324.
(8) J. B. CHAPPELL et G. D. GREVILLE, *Nature*, 182, 1958, p. 813.
(9) J. B. CHAPPELL et G. D. GREVILLE, *Nature*, 190, 1961, p. 502.

(*Laboratoire des Hétéroprotéides du Service de Biochimie cellulaire de l'Institut de Recherches sur le Cancer de Lille.*)

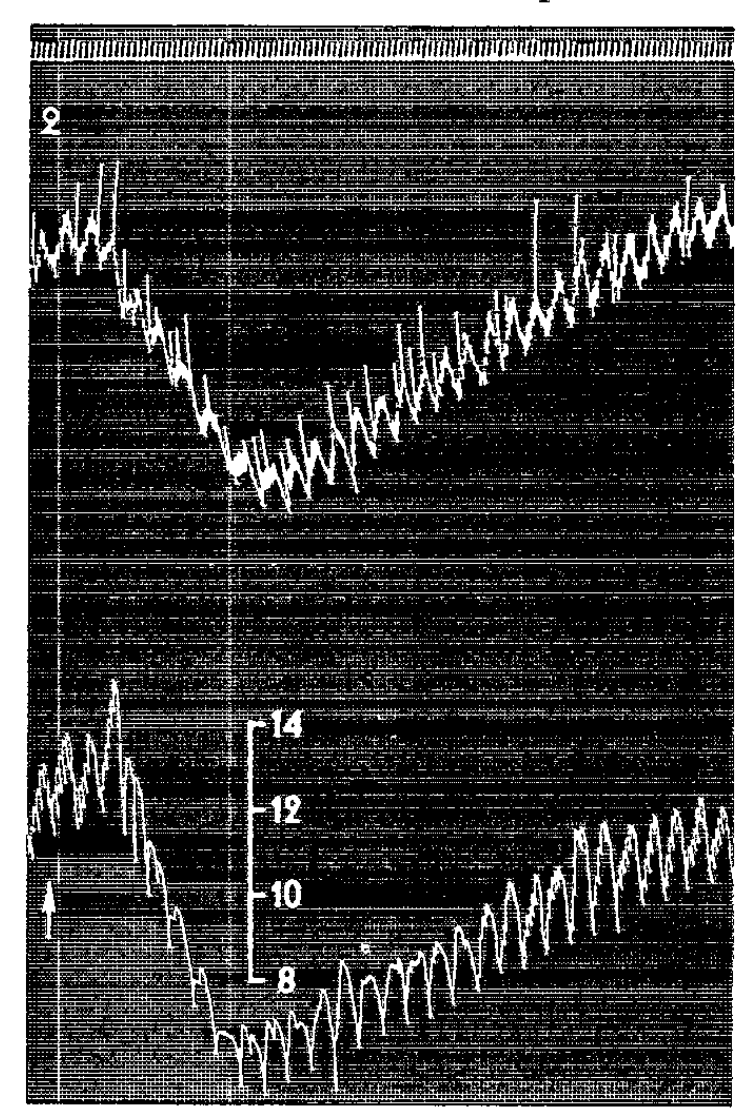
PHARMACOLOGIE. — *Influence comparée de l'akuammidine sur les effets tenseurs de la N-éthyl-nor-adrénaline et sur ceux de l'adrénaline. Dissociation de l'action hypotensive et de l'activité sympathicolytique de l'akuammidine. Mécanisme probable de l'activité des sympathicolytiques mineurs.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

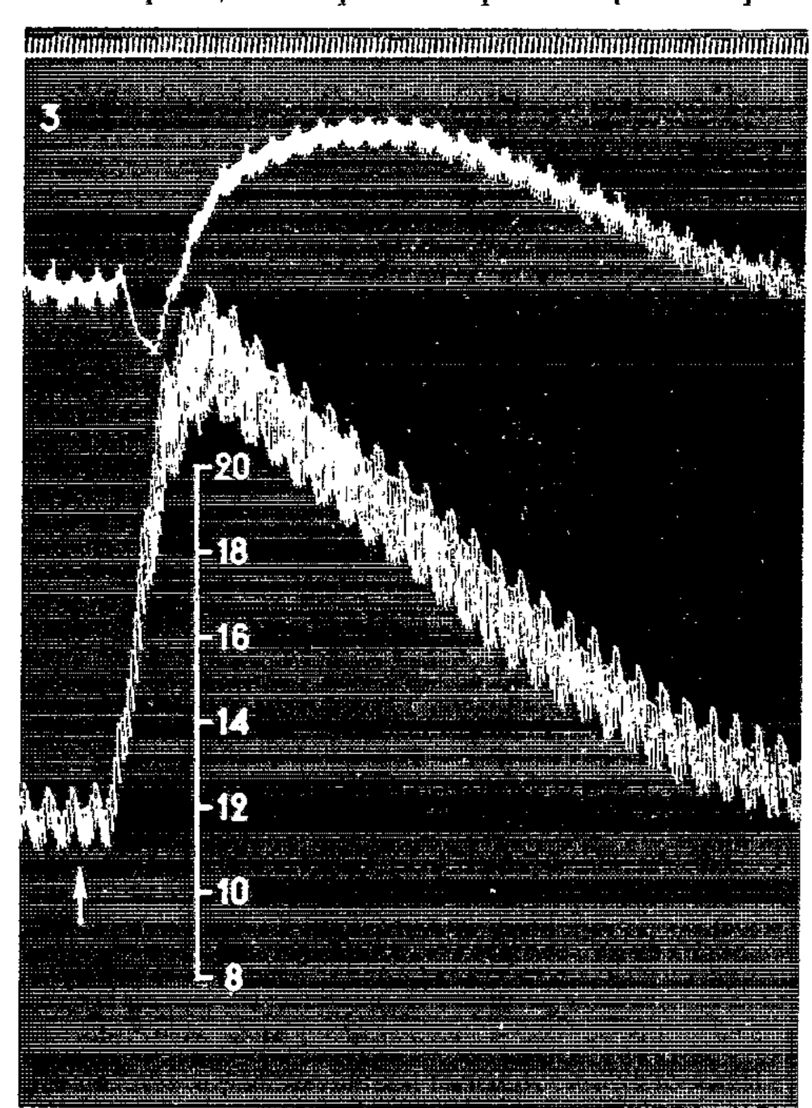
Nous avons montré précédemment, d'une part que la N-éthyl-nor-adrénaline agit plus fortement que l'adrénaline sur les vaso-dilatateurs adrénalino-sensibles, d'autre part que l'akuammidine peut, à dose appropriée, inverser l'action hypertensive de l'adrénaline et augmenter les effets hypotenseurs de la N-éthyl-nor-adrénaline.

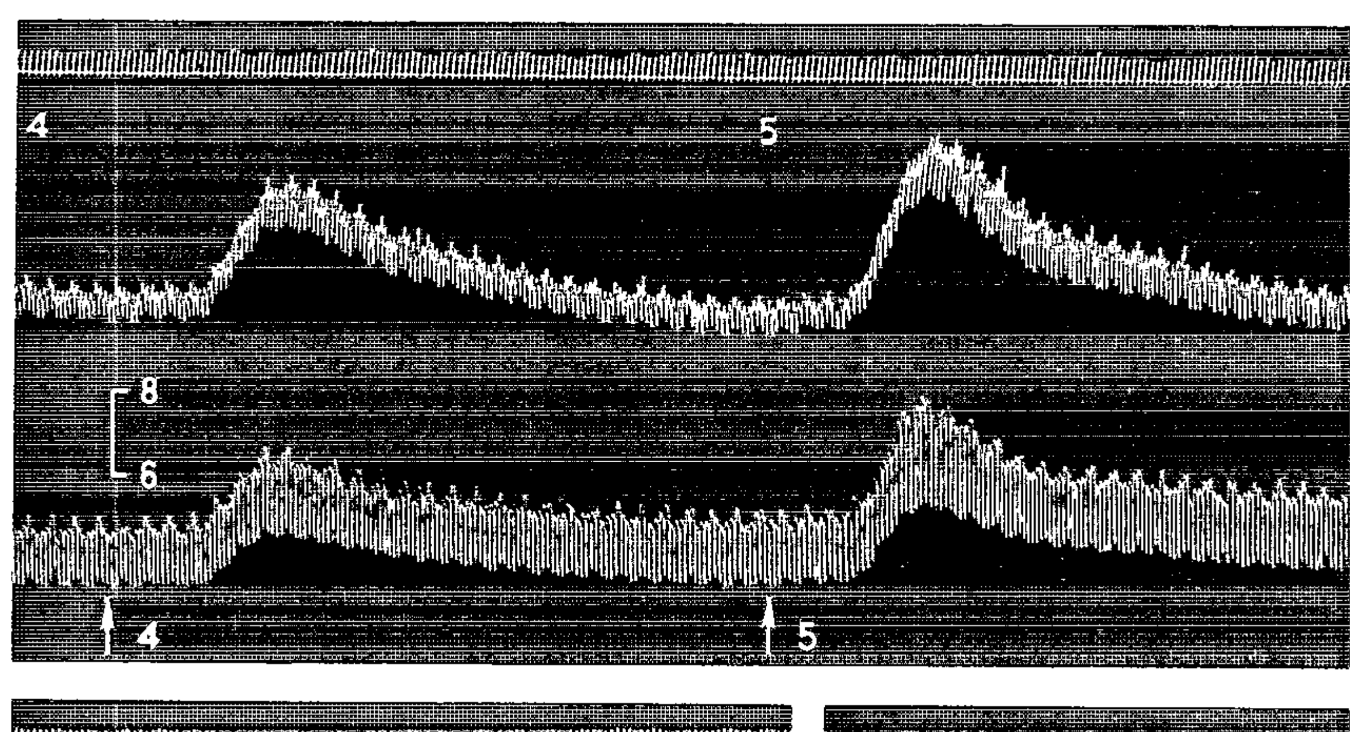
Nous avons constaté, par la suite, que, chez le Chien soumis à l'action d'une forte dose d'akuammidine, l'hypertension adrénalinique n'est pas inversée mais très réduite (exactement de 118 à 26 mm de mercure), cependant que l'hypotension produite par la N-éthyl-nor-adrénaline est fortement diminuée (exactement de 58 à 15 mm de mercure). Pendant que le chien ainsi traité est laissé au repos pendant 1 h 30 mn, la pression

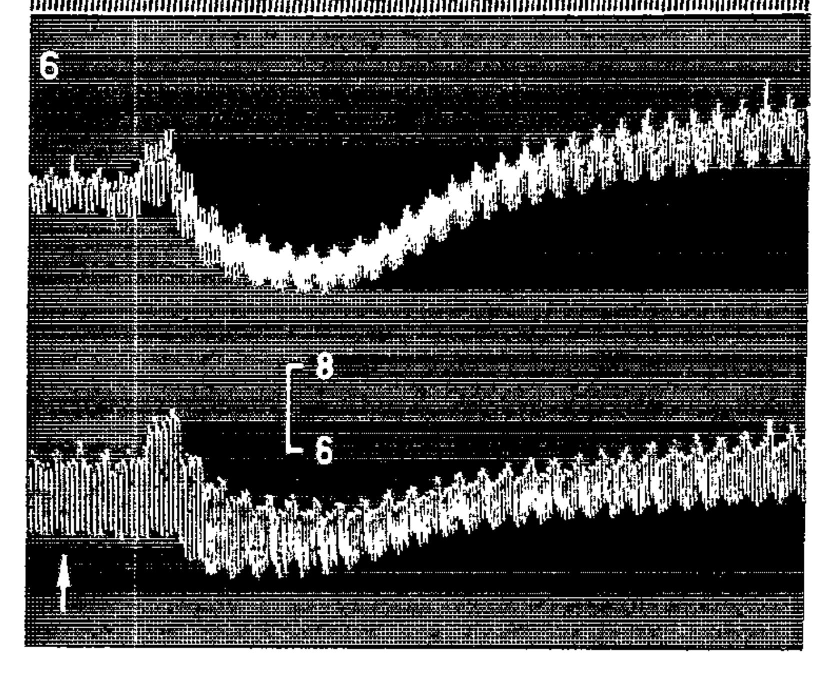


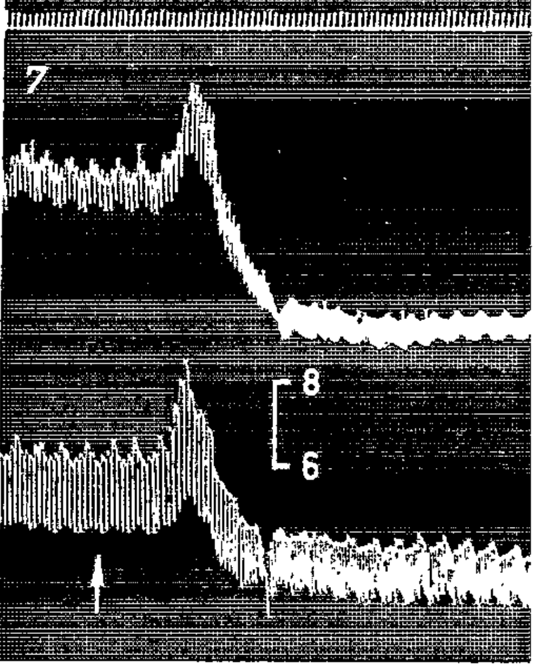
remonte de 66 à 104 mm de mercure. Pratiquée à ce moment, l'injection de la dose d'adrénaline qui, avant ce repos, ne provoquait plus qu'une











faible hypertension, entraîne une très forte et très durable hypotension qui amène la pression de 104 à 47 mm de mercure. On a ainsi la preuve d'une dissociation de l'action directe de l'akuammidine sur les vaso-dilatateurs adrénalino-sensibles et de son activité sympathicolytique, la première, plus fugace, ne se traduisant que par le retour de la pression à un niveau un peu inférieur à celui qu'elle avait initialement, alors que l'autre, beaucoup plus durable, se manifeste de la façon la plus nette.

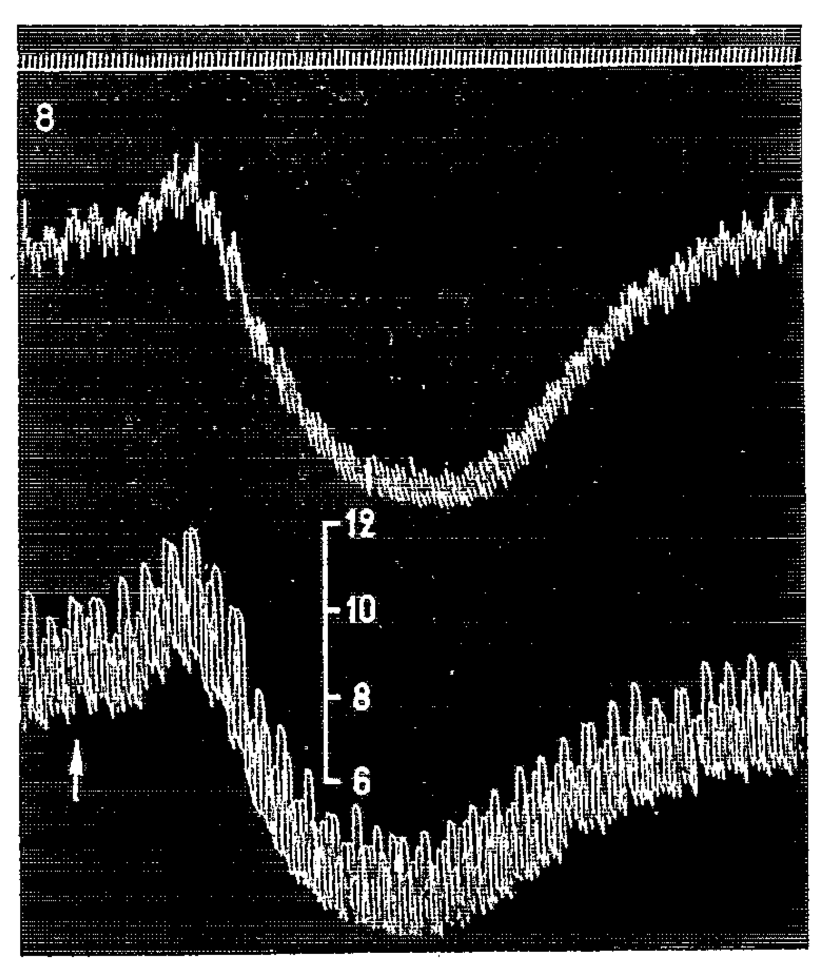


Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8. — Chien de 6 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1re ligne : temps en secondes; 2e ligne : oncogramme; 3e ligne : tensiogramme carotidien. On a injecté, dans la saphène, en 1 et 7, 0,5 mg de N-éthyl-nor-adrénaline; en 2 et 6, 0,025 mg de celle-ci; en 3, 5 et 8, 0,01 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Höchst; en 4, 0,005 mg de celle-ci. Entre 3 et 4, le chien a reçu dans les veines 60 mg d'akuammidine. Entre 7 et 8, l'animal a été laissé au repos pendant 1 h 30 mn. Tracés réduits d'un tiers.

On s'explique ainsi le mécanisme des sympathicolytiques que nous avons appelés mineurs parce qu'ils réduisent considérablement mais n'inversent pas l'hypertension adrénalinique. Très vraisemblablement ces substances sont douées, outre leur activité sympathicolytique, d'une action si fortement dépressive sur les vaso-dilatateurs adrénalino-sensibles que l'adrénaline ne peut surmonter cette hypoexcitabilité et entraîner une hypotension.

VIROLOGIE. — *Culture en série de cellules rénales de Porc sensibles au virus de la fièvre aphteuse.* Note de MM. **Jean Haag** et **Jean Santucci**, présentée par M. Gaston Ramon.

Description de lignées cellulaires diploïdes dérivées du rein de porc et sensibles au virus de la fièvre aphteuse après adaptation.

Depuis les travaux de Sellers (1) et de Bachrach et collaborateurs (2), les cultures cellulaires de rein de veau embryonnaire ou de rein de porc sont les plus communément utilisées pour la multiplication *in vitro* du virus de la fièvre aphteuse. L'usage de lignées cellulaires dérivées du rein de porc et du rein de hamster et sensibles à ce virus a également fait l'objet de travaux récents [(3), (4), (5), (6)].

Cette Note rapporte nos résultats sur la culture en série de cellules rénales de Porc.

Technique. — *Milieux de culture.* — Le milieu de croissance est composé de la solution saline de Hanks contenant 0,5 % d'hydrolysat de lactalbumine (Difco) et de 0,1 % d'extrait de levure (Difco) auquel on ajoute 20 % de sérum de veau inactivé. Pour le milieu d'entretien on utilise la solution saline de Earle avec les mêmes proportions d'hydrolysat de lactalbumine et d'extrait de levure; la concentration en sérum de veau peut être réduite. L'un et l'autre milieu contiennent en outre les antibiotiques pénicilline et streptomycine aux concentrations habituelles.

Primoculture et subcultures. — Elles ont été effectuées selon une technique précédemment décrite (7) utilisant une trypsine pure cristallisée pour la dissociation des cellules inhibée ensuite par l'inhibiteur pancréatique. Le rythme des subcultures est en moyenne hebdomadaire en doublant la surface ensemencée. Après la 15e subculture nous avons utilisé pour la dissociation cellulaire le sel sodique de l'acide éthylène-diamine-tétracétique (versène) à la concentration de 0,02 % dans une solution tampon phosphate isotonique de pH 7,4 sans sel de calcium.

Résultats. — Par ces méthodes il nous a été possible de cultiver en série quatre lignées cellulaires; les deux premières, objet de cette Note, datent de décembre 1961, la troisième de mars 1962 et la dernière d'avril de cette année. Trois autres tentatives ont échoué après des délais de culture de deux à six semaines.

Morphologiquement les cellules sont de type épithélial et ne diffèrent pas grandement de celles de la primoculture si ce n'est par une grande homogénéité de la taille des noyaux et du cytoplasme. Cette homogénéité de la population cellulaire devient particulièrement évidente après deux

mois de culture (10e subculture environ). Cependant on constate des différences d'aspect des cultures d'une lignée à l'autre. Ainsi les deux premières lignées peuvent aisément se distinguer en observant le bord des colonies cellulaires d'une jeune culture; pour l'une cette limite est très nette et presque rectiligne, tandis que pour l'autre elle est plus estompée et légèrement dentelée. Il ne semble donc pas que la culture en série de cellules rénales avec ses phénomènes de sélection et de transformation cellulaire s'oriente obligatoirement vers un type morphologique unique et défini.

L'étude chromosomique que nous avons effectuée sur ces deux lignées après cinq mois de culture (22e subculture) montre que les populations cellulaires sont diploïdes; la dispersion autour du nombre modal de 38 chromosomes est plus étroite si on la compare avec celle d'une primoculture, ce fait témoignant également de la plus grande homogénéité de la population cellulaire des lignées. Les caryotypes de ces deux lignées paraissent identiques à celui du porc normal (primoculture). Par contre, l'étude de la distribution de la chromatine sexuelle ([8]) a montré une diminution de moitié de ces corpuscules. Il semble bien, ainsi que cela a été suggéré ([9]), que ces modifications nucléaires peuvent être considérées comme marqueurs de la transformation cellulaire *in vitro* et être liées à des modifications de morphologie, de physiologie ou de sensibilité virale de ces lignées.

Sensibilité au virus aphteux. — Huit souches de virus aphteux ont été éprouvées sur nos deux premières lignées après cinq mois de culture. Toutes sont des souches de laboratoire; quatre provenaient d'aphtes expérimentaux de bovins et les quatre autres étaient déjà adaptées aux cultures cellulaires de veau ou de porc (primocultures). Nous avons constaté que les virus déjà adaptés à la culture *in vitro* étaient d'emblée cytopathogènes pour les cellules de lignée alors que ceux provenant d'aphtes bovins n'avaient aucun effet cytopathogène. Par contre, lorsque ces derniers étaient préalablement adaptés par trois passages sur primoculture de rein de porc, ils devenaient à leur tour cytopathogènes pour les cellules de lignée. Cet effet cytopathogène a la caractéristique d'être très rapide et toujours total.

En conclusion, l'utilisation de telles lignées cellulaires pour l'étude du virus aphteux (titrages, séroneutralisations, etc.) présente l'avantage important de disposer d'une population cellulaire uniforme dont l'homogénéité pourrait encore être accrue par l'isolement de clones. Par contre, on peut regretter la sensibilité réduite de ces cellules vis-à-vis du virus aphteux non adapté et l'on est dans l'ignorance sur la longévité de ces lignées ainsi que sur la stabilité de leur sensibilité virale. La conservation par le froid de ces cellules, que nous étudions actuellement, paraît cependant permettre le stockage de quantités appropriées de matériel cellulaire et d'étaler dans le temps leur utilisation.

(1) R. F. SELLERS, *Nature*, 175, 1955, p. 547.
(2) H. L. BACHRACH, W. R. HESS et J. CALLIS, *Science*, 122, 1955, p. 1269.
(3) W. SCHWOBEL et V. SIEDENTOPF, *Zbl. Bakt.*, I, 181, 1961, p. 3.
(4) H. V. THORNE et S. F. CARTWRIGHT, *Virology*, 15, 1961, p. 245.
(5) G. N. MOWAT et W. G. CHAPMAN, *Nature*, 194, 1962, p. 253.
(6) I. A. MC PHERSON et M. G. P. STOCKER, *Virology*, 16, 1962, p. 147.
(7) J. SANTUCCI, J. HAAG, J. CHOAY et M. THÉLY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 955.
(8) M. L. BARR, *Science*, 130, 1959, p. 679.
(9) E. V. ORSI, R. E. WALLACE et H. B. RITTER, *Science*, 133, 1961, p. 43.

(*Laboratoire Central de Recherches Vétérinaires d'Alfort, Service des Virus.*)

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Le Président de la **Fédération internationale d'Astronautique** informe l'Académie du **13e Congrès international** qui aura lieu à Varna, Bulgarie, du 22 au 29 septembre 1962.

M. **Henri Moureu** est chargé de représenter l'Académie à cette réunion pour y prendre part, en son nom, aux discussions scientifiques.

La séance est levée à 16 h.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 SEPTEMBRE 1962

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

CORRESPONDANCE.

Le **CENTRE NATIONAL D'ÉTUDES SPATIALES** communique le programme du cycle d'information qui sera mis en exécution du 4 au 15 décembre 1962.

L'Académie est informée

du 3e **CONGRÈS NATIONAL DE L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE CALCUL ET DE TRAITEMENT DE L'INFORMATION**, qui aura lieu à Toulouse, du 14 au 17 mai 1963;

de la 3e **INTERNATIONAL MEASUREMENT CONFERENCE (IMEKO)**, qui se tiendra en avril 1964, à Stockholm.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. DIDIER BERTRAND fait hommage à l'Académie d'une collection de tirages à part des travaux de son Père, **GABRIEL BERTRAND.**

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **LOUIS DE BROGLIE** :

Que sais-je ? *Les oligoéléments*, par ANDRÉE GOUDOT et DIDIER BERTRAND.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la Correspondance :

1° *Éphémérides nautiques pour l'an* 1963. Ouvrage publié par le BUREAU DES LONGITUDES spécialement à l'usage des marins;

2° *Techniques variationnelles en radioélectricité*, par LORENZO CAIRO et THÉO KAHAN.

3° *A propos d'une lettre de Fourcroy à Lavoisier du* 3 *septembre* 1793, par LUCIEN SCHELER.

4° Centre national de coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation. *L'amélioration de la qualité du lait. — Le rôle des antibiotiques dans la croissance.*

5° Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Volume I. *Europe.* Fascicule 8 : *Autriche.* — Volume IV. *Afrique.* Fascicule 1 *b* : *Algérie.* Fascicule 1 *c* : *Tunisie.* — Volume V. *Amérique latine.* Fascicule 10 *b* : *Guyanes* (avec trois cartes). — Volume VI. *Océanie.* Fascicule 5 : *Australie* (avec trois cartes). Fascicule 5 *g* : *Northern Territory.*

6° Commissariat à l'énergie atomique. Rapports n° 1996 : *Étude théorique de la diffusion paramagnétique des neutrons,* par DANIEL SAINT-JAMES; — n° 2135 : *Mesure des sections efficaces d'échange de charge et de dissociation des ions* H_2^+ *dans une large gamme d'énergie* (25-250 keV), par JOSEPH GUIDINI; — n° 2177 : *Théorie des spectres des noyaux à couches complètes,* par VINCENT GILLET; — n° 2180 : *Théorie de la séparation d'un mélange gazeux par diffusion à travers une paroi poreuse,* par JEAN-PAUL BRETON. (Thèses, Paris.)

7° Id. *Rapport annuel* 1961. — *Bilan et perspectives.*

8° Communauté européenne de l'énergie atomique (EURATOM). *Le dosage des traces de Fe, Ni et Cr dans les polyphényles par spectrographie X,* par G. VOS et W. DE SPIEGELEER.

9° Académie des sciences de Bulgarie. Institut de physique. *Transactions of the VIIth international Conference of high energy physics (Sofia, september* 14-22, 1961).

10° Pan Indian Ocean science Association. *Newsletter,* vol. I, n° 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Codes linéaires pour la correction d'erreurs.*
Note (*) de M. C. **Michael Melas**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un code binaire est représenté par un polynome sur un corps de caractéristique 2. Les racines de ce polynome dans son corps minimal de rupture sont déterminées afin qu'il représente un code correcteur de plusieurs erreurs dans un message de longueur donnée.

Soit $D_m, \ldots, D_{n-1}$ un ensemble ordonné de chiffres binaires, qu'on représentera par les coefficients du polynome $D(x) = \sum_{i=m}^{n-1} D_i x^i$ sur un corps K (2) de caractéristique 2. Lors de la transmission ou du traitement de cet ensemble, certains chiffres peuvent être accidentellement altérés, et ils seront représentés par les termes du polynome G (x), de sorte que l'ensemble altéré sera représenté par D (x) + G (x). Pour corriger ces erreurs, on ajoutera à l'ensemble initial m chiffres de redondance représentés par les coefficients du polynome R (x), résidu de la division de D (x) par un polynome F (x) de degré m qui sera, par définition, le *code*.

L'ensemble altéré, représenté maintenant par D (x) + R (x) + G (x), sera à nouveau divisé par F (x), et le résidu de cette division, $r(x)$, identifiera l'erreur. Soit $\mathcal{E}$ l'ensemble des polynomes correspondant à des erreurs corrigibles par le code. Pour tout $G_i(x)$, $G_j(x) \in \mathcal{E}$, $i \neq j$, on aura

$$(1) \qquad G_i(x) + G_j(x) \not\equiv 0 \qquad [\bmod F(x)]$$

qui implique que les résidus $r(x)$ sont différents pour tout polynome G (x) de l'ensemble $\mathcal{E}$, condition nécessaire et suffisante pour identifier, donc corriger les erreurs.

En particulier, si $\mathcal{E}$ contient tous les polynomes de l'anneau K (x) de degré égal ou inférieur à n, et ayant au plus t termes, F (x) est un code correcteur de t erreurs. La somme de deux quelconques de ces polynomes n'a jamais plus de $2t$ termes, et, réciproquement, tout polynome de K (x) de $2t$ termes peut être considéré comme la somme de deux polynomes de $\mathcal{E}$.

L'équation (1) exprime alors le théorème suivant :

Théorème 1. — F (x) *est un code correcteur de t erreurs si et seulement si aucun polynome* E (x) *de* K (x) *de moins de* $2t + 1$ *termes ne contient toutes les racines de* F (x) *dans* K (2^p), *son corps minimal de rupture. Le nombre de symboles n du message est égal ou inférieur à l'exposant auquel* F (x) *appartient.*

La *redondance* R du code est, par définition, le rapport du degré m de F (x) à l'exposant n auquel il appartient. Le corps de rupture de F (x) est une extension de K (2), formée par la classe résiduelle K (x)/R (x), où R (x) est irréductible sur K (2), de degré p. Les éléments de ce corps sont les puissances de la racine a de R (x) : $1, a, \ldots, a^{2^p-2} \in K(2^p)$.

Pour $t = 1$, il suffit que a soit racine de F (x), ou F (x) = R (x). La redondance est minimisée si R (x) est primitif, et l'on a $R = m/n = p/(2^p - 1)$. Ces codes sont équivalents à ceux de Hamming [1].

La « distance » D d'un code est, par définition, le plus petit nombre de termes des polynomes que divise F (x). Ainsi un code corrigeant t erreurs sera de « distance » $2t + 1$.

Théorème 2. — *Soit* A *l'ensemble des racines* $a^{r_1}, \ldots, a^{r_m}$ $(r \neq 0)$, *spécifiant un code de distance* $2t$. *Ce même ensemble spécifie un code de distance* $2t + 1$, *si l'ensemble* A′, *défini par l'application* (*f*) $a^j \to (1 + a^j)$ *de* A *sur* A′, *est contenu dans le groupe additif* G, *ayant pour générateurs les éléments de* A *et l'élément unité.*

Par hypothèse, si $a^j \in R$, le système d'équations

$$(2) \qquad E_j(a^j) = \sum_{i=1}^{2t-1} X_i^j = 0 \quad (K(2^p)),$$

où j prend les valeurs $r_1, \ldots, r_m$, ne peut avoir de solutions.

On démontre que le système d'équations

$$(3) \qquad E'_j(a^j) = \sum_{i=1}^{2t} Y_i^j = 0 \quad (K(2^p))$$

n'admet également pas de solutions si les termes du développement de $(1 + a)^j$, autre que l'élément unité, sont dans A.

Théorème 3. — F (x) *est correcteur de deux erreurs s'il admet dans* $K(2^p)$ *les racines* a *et* a^{2^s+1}, *et si* $2^s - 1$ *et* n *sont premiers entre eux :*

$$(4) \qquad (2^s - 1, n) = 1.$$

Il suffira de démontrer que F (x) est de distance 4, car

$$(1 + a)^{2^s+1} = 1 + a + a^{2^s} + a^{2^s+1},$$

et l'on peut appliquer le théorème 2.

Si R (x) est primitif, $n = 2^p - 1$, et F (x) est produit de R (x) et d'un polynome irréductible de même degré. On trouve en particulier que, pour $p = 5$, *le produit de deux polynomes irréductibles quelconques est correcteur de deux erreurs.*

Si F (x) est irréductible, mais non primitif, n est facteur de $2^p - 1$, et les racines de F (x) sont les éléments d'un groupe cyclique de période n, alors

que dans le cas précédent la racine a est génératrice du corps. F (x) admet les racines a et a^{2^s+1}, si la congruence suivante est satisfaite :

$$(5) \qquad 2^{s+c}+2^c-1\equiv 0 \pmod n \qquad c<p.$$

Une classe de codes particulièrement intéressante est obtenue pour $c=1$, $s=2x-1$, $n=2^{2x}+1$ et $p=m=4x$. La redondance $R=4x/2^{2x}+1$ est inférieure à celle de tout autre code connu correcteur de deux erreurs.

THÉORÈME 4. — F (x) *est correcteur de trois erreurs s'il admet dans* K (2^p) *les racines aux exposants* 1, 2^s+1, 2^q+2^s, $2^{q+s}+1$, *et si* $(2^s-1, n)=1$ *et* $(2^q-1, n)=1$.

L'application (h) $a\to(\alpha+\alpha^{2^q})$, envoie l'ensemble des racines d'un code de distance 5 sur l'ensemble d'un code de distance 6, et l'on peut appliquer le théorème 2.

On ne spécifie que trois racines pour F (x) si $s=q$ ou $2s=q$. Le cas $s=q=1$ donne un code étudié par Hocquenghem ([2]) et Bose-Chaudhuri ([3]).

Pour $n=23$, $s=1$, $q=2$, on obtient un code, découvert empiriquement par Golay ([4]), de redondance optimale $m/n=11/25$; pour $n=41$, $s=3$, $q=6$, on obtient un code de redondance $20/41$.

THÉORÈME 5. — F (x) *est un code correcteur de* t *erreurs si ses racines dans* K (2^p) *forment une matrice de* t *lignes, dont la première contient les racines* a_j *d'un code de distance* t, *et dont les éléments de la* $i^{ième}$ *ligne sont de la forme* $a_j^{2^{ks}+1}$, *où* $k=i-1$ *ou* $2i-3$, *et* $(2^s-1, n)=1$.

Les éléments d'une colonne sont obtenus par itération de l'application h, le nombre maximal d'éléments distincts par colonne étant $L=(p+1)/2$ si p est impair, et $(p+2)/2$ si p est pair.

Par exemple, pour $n=31$ et $p=5$, $L=3$. Si pour $t=2$ on spécifie les racines a et a^3, et pour $t=3$ a, a^3 et a^9, F (x) devra admettre également a^{27} pour $t=5$, et a^{81} pour $t=7$.

(*) Séance du 17 septembre 1962.

([1]) R. W. HAMMING, *Bell System Tech. J.*, 29, 1950, p. 147-160.

([2]) A. HOCQUENGHEM, *Chiffres*, 3, 1959, p. 148-156.

([3]) R. K. BOSE CHAUDHURI, *Inf. and Control*, 3, 1959, p. 183-194.

([4]) M. GOLAY, *I. R. E. Trans.*, PGIT-4, 1954, p. 23-28.

(5, *rue Blaise-Pascal, Sèvres, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur une possible différence de température, entre les pôles et l'équateur du Soleil.* Note (*) de M. **Raymond Michard**, présentée par M. André Danjon.

De nouvelles mesures de l'assombrissement centre-bord ne confirment pas les grandes différences thermiques entre pôles et équateur récemment trouvées par Plaskett.

Dans un Mémoire récent [1] H. H. Plaskett a annoncé l'existence de différences sensibles entre les lois d'assombrissement centre-bord mesurées le long d'un diamètre polaire et le long d'un diamètre équatorial. L'écart atteint 3 % de l'intensité centrale pour $\cos\theta = \mu = 0{,}2$ et pour la longueur d'onde 6 264 Å, les pôles étant plus chauds que l'équateur. D'intéressantes conséquences de cet écart thermique sont discutées par Plaskett.

En vue de contrôler ces résultats, nous avons effectué une série de mesures de l'assombrissement $\varphi_\lambda = I_\lambda(\mu)/I_\lambda(1)$ pour le continuum à $\lambda = 5\,240$ Å, et ceci à la fois pour les régions polaires et équatoriales. On a employé le spectrographe de 9 m installé à l'Observatoire du Pic du Midi, équipé d'un photomètre photoélectrique. Ce photomètre comporte un multiplicateur Lallemand à 19 étages suivi d'un amplificateur à courant continu. Les lectures photométriques étaient faites directement sur un ampèremètre de précision.

Dans l'image de 193 mm de diamètre fournie par le télescope, la zone mesurée était limitée à $1'' \times 1''$ environ par deux fentes croisées. La fente située en avant étant une fente-miroir, sa photographie à l'aide de la lumière réfléchie permettait une localisation très précise du bord solaire par rapport au point étudié. A chaque lecture de $I_\lambda(\mu)$ correspond ainsi une photographie de la fente, faite avec la même longueur d'onde effective.

Dans l'ensemble les observations ont été faites par ciel très pur et images assez bonnes. Toutes précautions ont été prises pour que l'étendue géométrique du faisceau soit la même quel que soit le point du Soleil mesuré. La précision est limitée par la scintillation et par de petites variations de la transparence du ciel.

La figure donne les résultats obtenus, avec une représentation différente pour les points des régions polaires et équatoriales. Il saute aux yeux que les écarts éventuels entre les lois pour pôle et équateur sont beaucoup plus petits que ne l'a trouvé Plaskett, bien que la longueur d'onde choisie soit plus favorable à la détection de différences thermiques. Si l'on trace séparément des courbes moyennes pour les deux groupes de points, elles s'écartent au maximum de 0,006 ou 0,007.

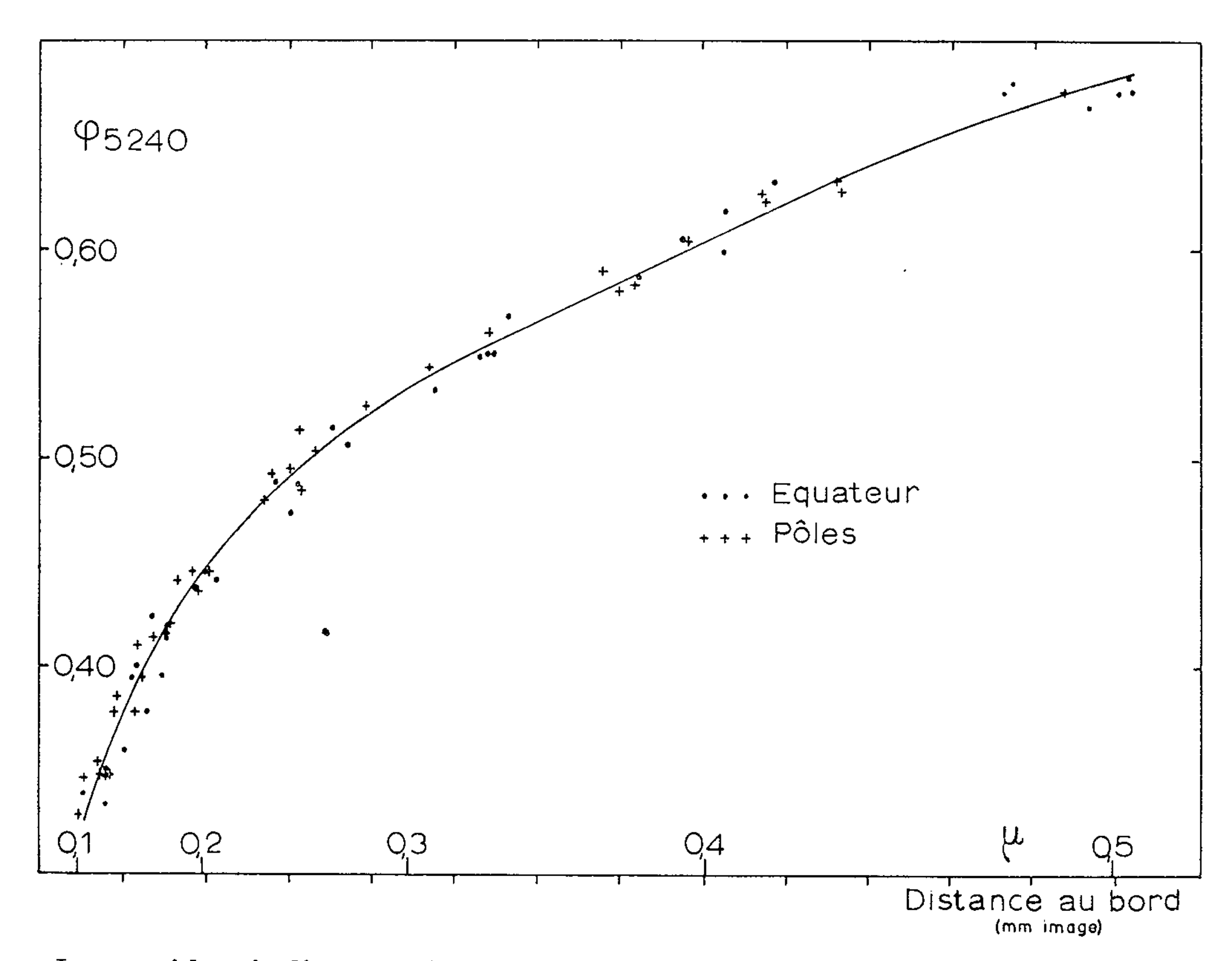
Sur notre figure une courbe moyenne unique a été dessinée, et nous avons étudié la distribution des écarts ε des points observés par rapport à cette courbe pour $\mu < 0{,}4$. On trouve :

Points équatoriaux :

$$\bar{\varepsilon}(E) = -0{,}0024, \qquad \left(\sum \frac{\varepsilon^2}{n}\right)^{\frac{1}{2}} = 0{,}0081 \qquad (n = 29);$$

Points polaires :

$$\bar{\varepsilon}(P) = +0{,}0031, \qquad \left(\sum \frac{\varepsilon^2}{n}\right)^{\frac{1}{2}} = 0{,}0093 \qquad (n = 30).$$



Les résidus indiquent donc un écart systématique entre pôles et équateur $\bar{\varepsilon}(P) - \bar{\varepsilon}(E) = 0{,}0055$ pour $\mu < 0{,}4$, les pôles étant plus chauds de 10 à 15° si l'on interprète cet écart à l'aide de la relation d'Eddington $B_\lambda(\tau_\lambda) = I_\lambda(\mu = \tau_\lambda)$. Cependant l'erreur probable sur l'écart $\bar{\varepsilon}(P) - \bar{\varepsilon}(E)$ est du même ordre de grandeur que cet écart lui-même, et l'on peut douter que le résultat soit significatif.

(*) Séance du 17 septembre 1962.

(¹) H. H. PLASKETT, *Month. Not. Roy. astr. Soc.*, 123, 1962, p. 541.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Possibilité d'une distribution des vitesses électroniques non maxwellienne.* Note (*) de Mme **Suzanne Souffrin**, présentée par M. André Danjon.

On cherche dans quelles conditions d'ionisation les collisions inélastiques peuvent déterminer une distribution des vitesses électroniques non maxwelliennes aux hautes énergies. On trouve que, pour une énergie moyenne de l'ordre de 1 eV, le degré d'ionisation doit être inférieur à 0,1 pour que la fonction présente un écart notable avec la distribution maxwellienne.

Cette étude est limitée au cas d'un gaz thermodynamiquement hors d'équilibre dans lequel les collisions superélastiques sont négligeables en regard des collisions inélastiques du fait d'une surpopulation des niveaux inférieurs des atomes par rapport aux niveaux supérieurs. C'est le cas, par exemple, d'un gaz où la température de rayonnement est inférieure à la température cinétique locale (*cf.* la chromosphère).

1. Supposant d'abord que les seuls processus importants sont les collisions élastiques et inélastiques électrons-atomes, on calcule la fonction de distribution isotrope $f(v)$, solution de l'équation de Boltzmann à l'état stationnaire, en l'absence de forces extérieures et pour un gaz homogène [(1), (2)] :

$$(1)\qquad \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = 0 = \frac{m}{\mathrm{M}}\frac{\partial}{\partial v}\left[\sigma_e(v)\,v^4\left(\frac{f}{v^2}+\frac{k\mathrm{T}_a}{mv}\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{f}{v^2}\right)\right)\right] + v\sigma_i\left(\sqrt{v^2+v_i^2}\right)f\left(\sqrt{v^2+v_i^2}\right) - v\sigma_i f(v),$$

où m et M sont les masses des électrons et des atomes respectivement, T_a est la température des atomes, $mv_i^2/2$ l'énergie d'excitation (on supposera que les atomes possèdent un seul niveau excité, d'énergie 10 eV), $\sigma_e(v)$ la section efficace totale pour le transfert du moment (section de collision élastique), $\sigma_i(v)$ la section totale d'excitation. Si l'on admet que σ_e et σ_i sont constantes, cette équation peut se mettre sous la forme

$$(2)\qquad \frac{\partial^2 f}{\partial u^2}+\left(u-\frac{1}{u}\right)\frac{\partial f}{\partial u}+2f = -\frac{\mathrm{M}}{m}\frac{\sigma_i}{\sigma_e}\frac{f\left(\sqrt{u^2+u_i^2}\right)\left(\sqrt{u^2+u_i^2}\right)}{u} \qquad \text{pour } u<u_i,$$

$$(2')\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 f}{\partial u^2}+\left(u-\dfrac{1}{u}\right)\dfrac{\partial f}{\partial u}+\left(2-\dfrac{\mathrm{M}}{m}\dfrac{\sigma_i}{\sigma_e}\right)f = -\dfrac{\mathrm{M}}{m}\dfrac{\sigma_i}{\sigma_e}\dfrac{f\left(\sqrt{u^2+u_i^2}\right)\left(\sqrt{u^2+u_i^2}\right)}{u} \\ \qquad \text{pour } u>u_i, \end{cases}$$

où

$$u=\sqrt{\frac{m}{k\mathrm{T}_a}}\,v, \qquad u_i=\sqrt{\frac{m}{k\mathrm{T}_a}}\,v_i.$$

On suppose que l'énergie moyenne est de l'ordre de 1 eV : on peut alors négliger les membres de droite, dus au repeuplement par collisions inélastiques, car les solutions de (2) et (2') décroissent asymptotiquement au

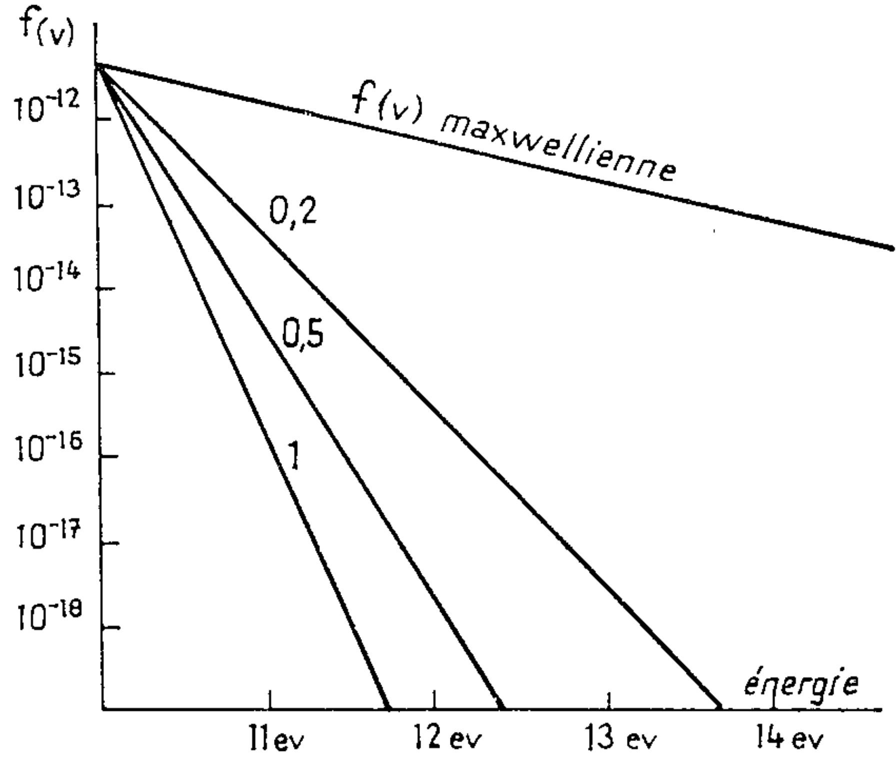
moins aussi rapidement que la solution maxwellienne $u^2 \exp(-u^2/2)$. L'équation (2) admet comme solution finie la solution maxwellienne

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k T_a}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT_a}\right)$$

après normalisation, la solution de (2') étant négligeable dans l'intégration de $f(v)$. D'autre part, si l'on admet $4(M/m)(\sigma_i/\sigma_e)(1/u^2) \gg 1$, on peut mettre (2') sous la forme d'une équation de Bessel modifiée dont la solution asymptotique finie est

$$f(v) = \text{Cte} \times \sqrt{v} \exp\left[-\frac{mv^2}{4kT_a} - \sqrt{\left(\frac{M}{m}\frac{\sigma_i}{\sigma_e} - 2\right)\frac{m}{kT_a}}\, v\right],$$

la constante est déterminée en écrivant que $f(v)$ est continue en v_i.



Les courbes sont indexées par la valeur de σ_i/σ_e.

La figure représente $f(v)$ pour différentes valeurs de v au-dessus du seuil d'excitation. On voit que les processus inélastiques dépeuplent considérablement la « queue » de la distribution, résultat également trouvé par Kovrizhnykh (³) pour le cas de la décharge dans un plasma de faible énergie.

Il faut remarquer qu'en réalité σ_i est une fonction continue de v qui croît pour $v > v_i$. D'autre part, σ_e est proportionnelle à $1/v$. La fonction $f(v)$ calculée par (2') représente donc une minoration de la fonction réelle près du seuil d'excitation et une majoration pour les grandes énergies.

2. On compare maintenant, suivant les valeurs du degré d'ionisation $\alpha = N_e/(N_e + N_a)$ (N_e, densité numérique des électrons), le temps de relaxation des collisions inélastiques $t_i(v) = 1/[N_a \sigma_i(v) v]$ au temps de relaxation des collisions électrons-électrons [(⁴), (⁵)] :

$$t_e = \left(\frac{m}{3k}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{8,1 \operatorname{Log} \Lambda} \frac{v^3}{N_e}.$$

On prend pour $\sigma_i(v)$ les valeurs expérimentales de Fite et Brackmann [6] près du seuil d'excitation :

$$\sigma_i \# \frac{\pi a_0^2}{20}\left(\frac{mv^2}{2} - \frac{mv_i^2}{2}\right)_{\text{ev}}.$$

On voit que pour $\alpha \leqq 0{,}01$, la fonction présente des écarts notables à la distribution maxwellienne près du seuil d'excitation.

Pour connaître la forme exacte de la fonction de distribution, il faudrait résoudre l'équation de Boltzmann-Fokker Planck faisant intervenir les collisions coulombiennes électrons-électrons. De plus, il serait nécessaire de faire une étude quantitative plus détaillée des processus en tenant compte des ionisations et des collisions inélastiques à partir des premiers niveaux. L'étude faite ici donne du moins un ordre de grandeur des écarts, et, à cet égard, est suffisante. On voit que ces écarts sont négligeables dans la chromosphère où $\alpha \gg 0{,}1$. Ils peuvent devenir appréciables dans une atmosphère plus dense, donc moins ionisée.

(*) Séance du 17 septembre 1962.

(1) S. Chapman et T. G. Cowling, *The mathematical theory of non uniform gases*, Cambridge, University Press, 1959.

(2) M. Bayet, *Physique électronique des gaz et des solides*, Masson, Paris, 1958, appendice.

(3) Kovrizhnykh, *J. E. T. P.*, 37, 1960, p. 347.

(4) W. M. Macdonald, M. N. Rosenbluth et D. L. Judd, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 350.

(5) J.-L. Delcroix, *Introduction à la théorie des gaz ionisés*, Dunod, Paris, 1959, p. 141.

(6) W. L. Fite et B. T. Brackmann, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1151.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Sur les fluctuations de courant dans un conducteur.* Note de M. **Maurice Surdin**, présentée par M. Francis Perrin.

Léon Brillouin a établi (¹) la formule suivante donnant le carré moyen des fluctuations du courant traversant un conducteur :

$$\overline{\Delta J^2} = \frac{N q^2 k T}{m L^2} + \frac{\overline{M^2} J^2}{N^2}. \tag{1}$$

Le premier terme correspond aux fluctuations thermiques qui existent dans un conducteur traversé ou non par un courant constant; le second terme est dû aux fluctuations du nombre des électrons libres dans le conducteur, il correspond au cas où le conducteur est parcouru par un courant constant J.

La distribution spectrale des fluctuations thermiques a été étudiée par C. J. Bakker et G. Heller (²). Il m'a paru intéressant d'étudier la distribution spectrale des fluctuations du courant. Pour ce faire, je reprends l'analyse de Bakker et Heller en conservant, essentiellement, leurs notations.

Un élément de courant correspondant au groupe d'électrons ayant une vitesse v à dv près, un libre parcours s à ds près et faisant un angle φ à $d\varphi$ près avec le champ électrique permanent E, appliqué parallèlement à l'axe du conducteur, supposé cylindrique, de longueur L et de section droite S, est donné par

$$\left\{\begin{array}{ll} dI(t+\tau) = dI(\tau) = \left(\dfrac{qv\cos\varphi}{L} + \dfrac{J}{N}\right) dN_{v,s,\varphi} & \left(\tau < \dfrac{s}{v}\right), \\ dI(t+\tau) = 0 & \left(\tau > \dfrac{s}{v}\right). \end{array}\right. \tag{2}$$

Cette expression diffère de l'expression correspondante [éq. (5)] de Bakker et Heller par le fait qu'on tient compte du courant permanent J.

Le carré moyen des fluctuations s'écrit

$$\left\{\begin{array}{l} d\,\overline{i(t)\,i(t+\tau)} = d\,\overline{i^2(t)} = \left(\dfrac{q^2 v^2 \cos^2\varphi}{L^2} + \dfrac{J}{N}\,\dfrac{qv\cos\varphi}{L} + \dfrac{J^2}{N^2}\right) \mathrm{SL}\, d\overline{(n-\bar{n})}^2_{v,s,\varphi} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \left(\tau < \dfrac{s}{v}\right), \\ d\,\overline{i(t)\,i(t+\tau)} = 0 \qquad\qquad \left(\tau > \dfrac{s}{v}\right). \end{array}\right. \tag{3}$$

Utilisant l'expression de Lorentz pour le libre parcours moyen et dénotant par $\overline{i_\nu^2}$ l'intensité spectrale de i, on obtient après intégration sur tous les angles φ,

$$(4) \qquad \overline{i_\nu^2} = \frac{4qS}{3L}\int_0^\infty \frac{lv}{1+\frac{\omega^2 l^2}{v^2}}\overline{(n-\bar{n})_\nu^2}\,dv_x\,dv_y\,dv_z + \frac{4J^2}{N^2}SL\int_0^\infty \frac{l}{v}\,\frac{1}{1+\frac{\omega^2 l^2}{v^2}}\overline{(n-\bar{n})_\nu^2}\,dv_x\,dv_y\,dv_z.$$

Le premier terme de l'équation (4) donne l'intensité spectrale du courant de fluctuations dû aux fluctuations thermiques ([2]), le second correspond aux fluctuations du nombre d'électrons de conduction. C'est l'étude de ce terme, $\overline{j_\nu^2}$, qui nous intéresse ici. On considère les deux cas suivants :

a. Statistiques Maxwell-Boltzmann (M. B.). — On a

$$(5) \qquad \overline{j_\nu^2} = \frac{4J^2}{N^2}N4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty \frac{lv\,e^{-\frac{mv^2}{2kT}}}{1+\frac{\omega^2 l^2}{v^2}}\,dv.$$

Dans ce cas on admet que l est indépendant de v, posons $\tau_1 = l/\bar{v}$, $x = mv^2/2kT$ et $\alpha = \omega l/\sqrt{2kT/m}$, il vient

$$(6) \qquad \overline{j_\nu^2} = \frac{4J^2}{N}\tau_1\frac{4}{\pi}\int_0^\infty \frac{x\,e^{-x}}{x+\alpha^2}\,dx = \frac{4J^2}{N}\tau_1\frac{4}{\pi}\left(1+\alpha^2 e^{\alpha^2}\int_{+\infty}^{+\alpha^2}\frac{e^{-u}}{u}\,du\right).$$

On vérifie que

$$(6\,a) \qquad \overline{j^2} = \int_0^\infty \overline{j_\nu^2}\,d\nu = \frac{J^2}{N}.$$

Or, dans cette statistique le carré moyen des fluctuations du nombre des électrons de conduction est $\overline{M^2} = N$; l'équation (6 a) est équivalente à celle donnée par L. Brillouin.

b. Statistiques Fermi-Dirac (F. D.). — On a

$$(7) \qquad \overline{j_\nu^2} = \frac{4J^2}{N^2}\,\frac{4\pi V m^3}{h^3 A}v'^2\int_0^\infty \frac{l}{1+\frac{\omega^2 l^2}{v'^2 x}}\,\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{e^{A(1-x)}+1}\right)dx,$$

avec

$$A = -\frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{\frac{2}{3}}, \qquad x = \frac{v^2}{v'^2}, \qquad v'^2 = -\frac{2kTA}{m},$$

v' est la vitesse pour laquelle la distribution de F. D. a la valeur $1/2$.

Pour des grandes valeurs négatives de A, $1/(e^{A(1-x)}+1)$ se comporte comme une fonction de Dirac et l'on a

$$(8) \qquad \overline{j_\nu^2} = \frac{4J^2}{N^2}\,\frac{8\pi V m k T}{h^2}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{\frac{1}{3}}\frac{\tau_2}{1+\omega^2\tau_2^2}, \qquad \text{avec } \tau_2 = \frac{l'}{v'}.$$

L. Brillouin a montré que pour cette statistique on avait

(9) $$\overline{M^2} = \frac{8\pi V m k T}{h^2}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{\frac{1}{3}}, \qquad \text{d'où} \qquad \overline{j_\nu^2} = \frac{J^2\overline{M^2}}{N^2}\,\frac{4\tau_2^2}{1+\omega^2\tau_2^2}.$$

On vérifie que

$$\overline{j^2} = \int_0^\infty \overline{j_\nu^2}\,d\nu = \frac{J^2\overline{M^2}}{N^2}.$$

$1/\tau_1$ et $1/\tau_2$ sont de l'ordre de $10^{14}\,s^{-1}$, donc pour les fréquences usuelles $\overline{j_\nu^2}$ devrait être constant, indépendant de ω. Or, l'expérience montre que tel n'est pas le cas, $\overline{j_\nu^2}$ dépend de la fréquence pour des fréquences, beaucoup plus faibles que $1/\tau$, inférieures à 1 MHz.

Pour expliquer ce fait un nouveau mécanisme a été invoqué. Ainsi, J. Bernamont ([3]) d'abord, puis M. Surdin ([4]), ont admis qu'en plus des chocs élastiques des électrons, de rares chocs mous se produisaient, la durée de vie τ_I d'un électron de conduction étant très longue par rapport à τ_1, ou τ_2. Les chocs mous étant très rares, les équations donnant la conductibilité ne sont pas modifiées.

Ce nouveau mécanisme rend compte de l'effet Joule, lequel n'est pas autrement expliqué dans la théorie de la conduction. Nous admettons que lors du choc mou l'énergie acquise par les électrons, au dépens du champ électrique E, est cédée au réseau.

Soit τ_I la durée de vie des électrons de conduction, le nombre de chocs mous que font par seconde n_0 électrons est n_0/τ_I. L'énergie acquise par un électron au dépens du champ électrique est qE/a, où a est la constante d'atténuation ([5]).

La puissance, par unité de volume, cédée au réseau est

(10) $$W = \frac{n_0}{\tau_I}\,\frac{qE}{a},$$

or

(11) $$\frac{1}{\tau_I a} = \mu E, \qquad \text{d'où} \qquad W = E^2 q n_0 \mu.$$

Or, puisque $\sigma = q n_0 \mu$ et $J = \sigma E$, où J est la densité du courant, on a

(12) $$W = JE.$$

([1]) L. Brillouin, *Helv. Phys. Acta*, 7, (suppl.) 1934, p. 47.
([2]) C. J. Bakker et G. Heller, *Physica*, 6, 1939, p. 262.
([3]) J. Bernamont, *Proc. Phys. Soc.* (London), 49, 1937, p. 138.
([4]) M. Surdin, *J. Phys. Rad.*, 10, 1939, p. 188; 12, 1951, p. 777.
([5]) W. Shockley, *Electrons and Holes in Semi-conductors*, Van Nostrand Co, New York, 1950, p. 318.

(*Commissariat à l'Énergie Nucléaire, Saclay.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Influence de la température d'irradiation sur la conductibilité électrique du fluorure de lithium irradié aux neutrons.* Note de MM. **Georges Blanc**, **Pierre Berge**, Mme **Monique Dubois** et Mlle **Mireille Benveniste**, présentée par M. Francis Perrin.

Des monocristaux de LiF ont été irradiés aux neutrons à des températures échelonnées entre — 196°C et l'ambiante, pour permettre d'étudier la transition entre les effets observés sur des cristaux irradiés à — 196°C et à l'ambiante. Celle-ci se situe entre — 50 et — 20°C.

Introduction. — L'irradiation à basse température de monocristaux de fluorure de lithium a montré [(1) (2)] que les effets des neutrons thermiques sur la conductivité électrique sont en grande partie liés à la formation de défauts « secondaires » provenant d'un réarrangement de défauts « primaires ».

La formation de ces défauts secondaires fait intervenir des phénomènes de diffusion, donc sensibles à la température, par opposition à la création adiabatique des défauts primaires. Cet effet de température apparaît clairement sur les courbes 1 *a* et 1 *b* correspondant à des échantillons irradiés respectivement à l'ambiante et à — 196°C. Pour le préciser, nous avons irradié des cristaux aux températures intermédiaires dans la boucle à azote liquide du réacteur EL2 de Saclay (3), les échantillons étant disposés dans les alvéoles d'un barreau d'aluminium, siège d'un gradient thermique linéaire (*fig.* 2).

Résultats. — L'effet d'une irradiation en pile sur la conductivité de LiF peut s'analyser en deux termes :

1° *Annihilation des porteurs induits associés aux impuretés divalentes.* — Celle-ci est caractérisée, pour un cristal irradié à — 196°C, par une guérison progressive dans un grand domaine de température (type d'annihilation A). Par contre, dans le cas d'un cristal irradié à température ambiante, les porteurs induits annihilés réapparaissent dans un domaine de température bien défini au-dessus de 400° et avec une cinétique très rapide (type d'annihilation B).

2° *Apparition de nouveaux porteurs liés, probablement des paires de lacunes* $\boxed{Li}\,\boxed{F}$ *(effet intrinsèque)* (4). — Cet effet n'apparaît pas dans les cristaux irradiés à — 196°C.

Ces résultats sont confirmés par les mesures de pertes diélectriques (5).

La figure 3 résume le comportement des échantillons irradiés à des températures différentes. Tous les cristaux irradiés de — 196 à — 68°C ont des caractéristiques identiques, c'est-à-dire celles d'un cristal irradié à — 196°C; ceux irradiés au-dessus de — 12°C présentent le même comportement, du type « irradiation à l'ambiante ». C'est donc entre — 70 et — 10°C que se situent les phénomènes de transition.

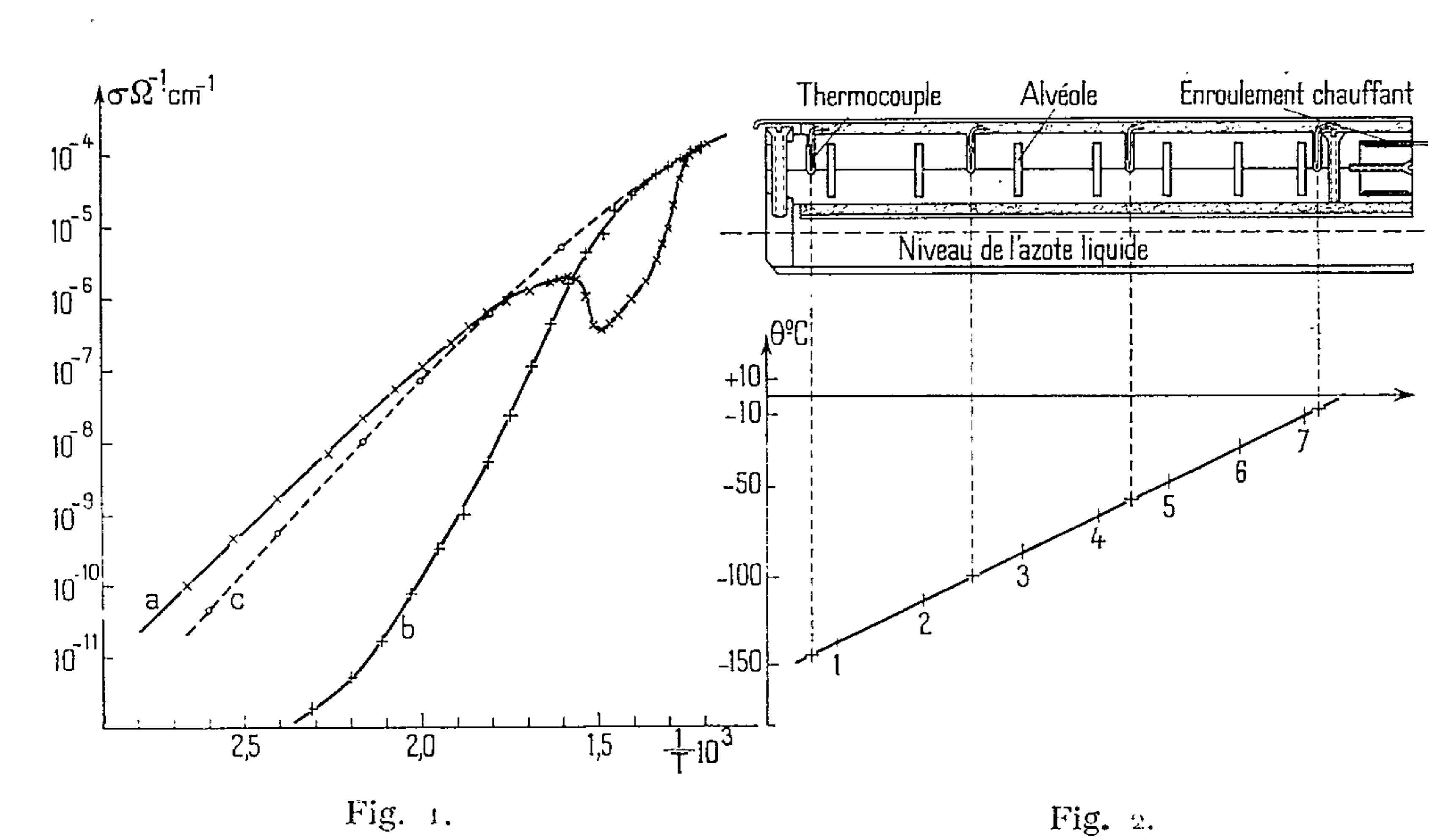


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Échantillons irradiés à 3.10[18] nvt.
(*a*) à la température ambiante du canal d'irradiation;
(*b*) à la température de l'azote liquide;
(*c*) échantillon non irradié.

Fig. 2. — Dispositif d'irradiation et gradient obtenu.

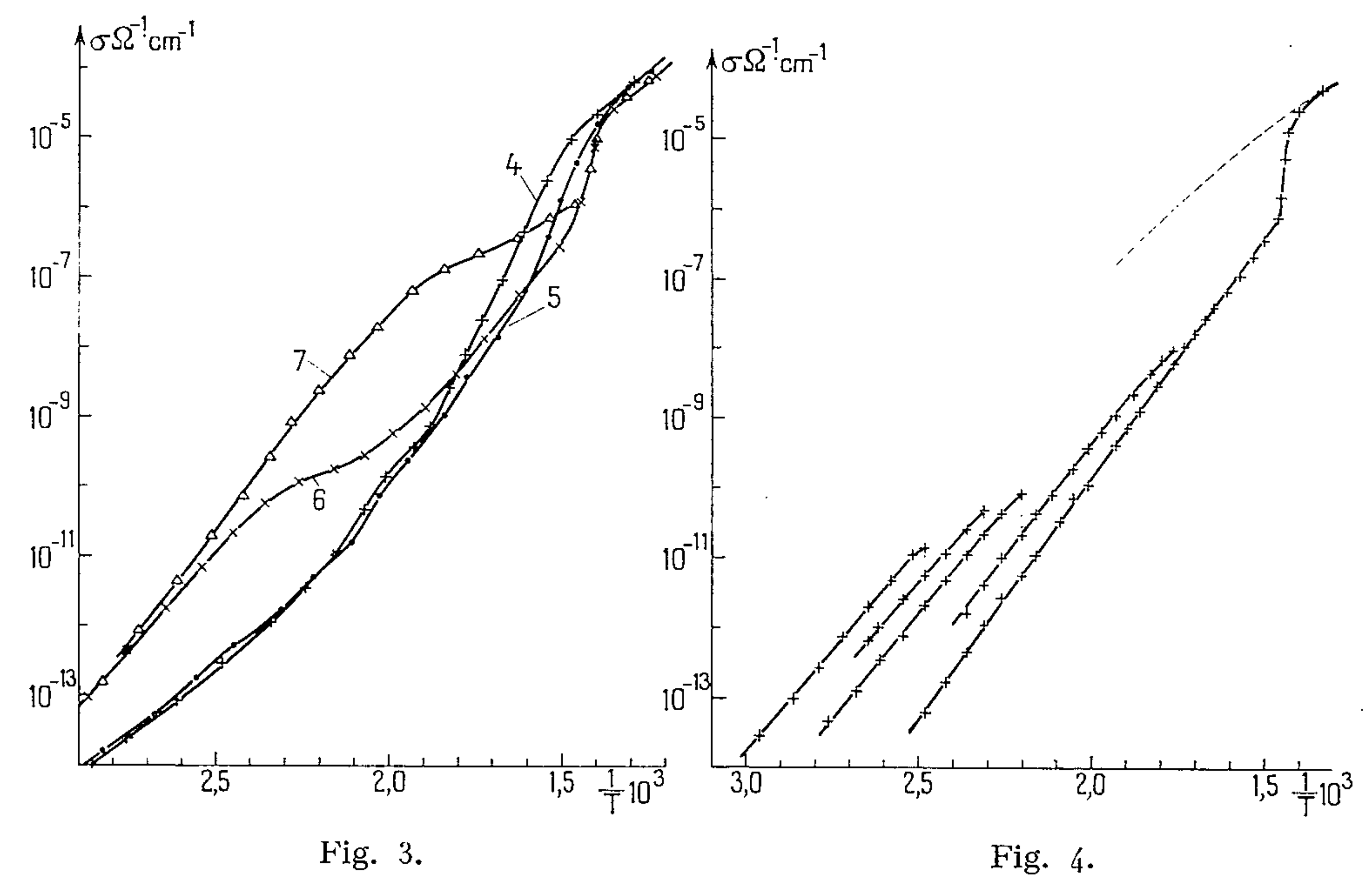


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Conductivité de quelques échantillons irradiés à des températures intermédiaires.
4 + échantillon irradié à — 68°C,
5 ● » » — 48 ,
6 × » » — 28 ,
7 △ » » — 12 ,

Fig. 4. — Recuits partiels d'un échantillon irradié à — 28°C.

Si l'échantillon n° 4, irradié à — 68°C, présente encore une guérison très progressive, l'échantillon n° 5, irradié à — 48°C, a son domaine de guérison déplacé vers les températures plus élevées. C'est donc vers — 50°C que s'effectue la transition entre les types d'annihilation A et B.

D'autre part, l'effet intrinsèque n'apparaît nettement que sur l'échantillon n° 6 irradié à — 28°C. La diffusion des lacunes nécessaires à la formation du complexe $\boxed{\text{Li}}\ \boxed{\text{F}}$ ne semble donc se manifester qu'à partir d'une température d'irradiation située entre — 45 et — 30°C.

Après élimination des porteurs issus de l'association $\boxed{\text{Li}}\ \boxed{\text{F}}$, par recuits thermiques partiels, la courbe (log σ — 1/T) (*fig.* 4) présente une pente remarquablement constante et réversible de 1,35 eV, depuis la plus basse température où l'on puisse effectuer une mesure jusqu'à plus de 400°C et s'étendant en conductivité de 10^{-14} à $10^{-6}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Ce domaine de conductibilité se termine au-dessus de 400°C et l'on retrouve alors, avec une cinétique extrêmement rapide, le processus normal de génération des porteurs, décrit par la loi d'action de masse ([6]).

Ce domaine de conductivité (W = 1,35 eV) n'existant pas dans les cristaux exempts d'impuretés divalentes, doit être attribué à une nouvelle configuration de Mg^{2+} dans le réseau.

Conclusion. — L'étude de la conductivité électrique de monocristaux de Li F, après irradiation aux neutrons, a montré l'influence de la température d'irradiation sur la nature des défauts observés.

Les températures de transition, tant pour l'annihilation des porteurs induits que pour la création de nouveaux porteurs, se situent entre — 50 et — 20°C. Une prochaine irradiation permettra d'étudier plus en détail les phénomènes qui se produisent à ces températures.

(1) M. Dubois, P. Berge et G. Blanc, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2096.

(2) P. Berge, *Thèse*, Paris, 1961.

(3) Le dispositif d'irradiation à — 196°C a été conçu et réalisé par MM. Roubeau, Morin, Testard et Der Nigohossian.

(4) P. Berge et G. Blanc, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 83, 1960, p. 257.

(5) H. Curien et J. Fructus-Ricquebourg, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 850.

(6) P. Berge, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 83, 1960, p. 57.

(*Centre d'Études Nucléaires de Saclay.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Distributions angulaires dans la réaction* $^{11}B(d, p)\,^{12}B$. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky, Pierre Fintz** et **André Gallmann**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons mesuré des distributions angulaires de protons allant aux niveaux de 2,62 MeV et de 3,38 MeV de ^{12}B ainsi que des distributions angulaires des rayonnements γ de désexcitation des deux premiers niveaux excités de ^{12}B vers le niveau fondamental. Nos résultats sont cohérents avec une parité négative et un moment angulaire 1 ou 2 pour le niveau de 2,62 MeV et sont en faveur de la valeur $J = 2^-$ pour le niveau de 0,95 MeV de ^{12}B.

Des distributions angulaires de protons ont été mesurées dans la réaction $^{11}B(d, p)\,^{12}B$ à $E_d = 8$ MeV (1) et $E_d = 5{,}5$ MeV (2). Elles confirment que les valeurs du moment angulaire orbital des neutrons capturés relativement aux trois premiers niveaux de ^{12}B sont respectivement $l_n = 1, 1$ et 0. Une distribution angulaire (3), à $E_d = 0{,}8$ MeV, du rayonnement γ de 0,95 MeV provenant de la désexcitation du premier niveau excité de ^{12}B vers le niveau fondamental ainsi qu'une corrélation angulaire $p - \gamma$ (2) par le premier niveau excité ont permis d'exclure la valeur 0^+ pour le moment angulaire et la parité de ce niveau. D'autres auteurs analysant, soit la réaction $^{11}B(d, p)\,^{12}B$ (4), soit la réaction $^{10}B(t, p)\,^{12}B$ (5), ont donné les intensités relatives des groupes de protons correspondant aux différents niveaux excités de ^{12}B. Il est intéressant de noter que si les protons aboutissant aux niveaux de 2,62 et 3,38 MeV ont une intensité de même ordre de grandeur que celle des protons allant aux trois premiers niveaux, par contre les protons allant au niveau de 2,72 MeV n'ont qu'une très faible intensité.

Le manque d'information concernant les moments angulaires et parités des niveaux de 2,62 MeV et de 3,38 MeV de ^{12}B et l'imprécision quant à la valeur exacte des moments angulaires relatifs aux autres niveaux nous ont incités à réétudier la réaction $^{11}B(d, p)\,^{12}B$. Nous avons ainsi procédé à des mesures de distributions angulaires de protons et de rayonnements γ.

Pour les distributions angulaires de protons, le groupe allant au niveau de 2,72 MeV de ^{12}B n'a pas pu être isolé du fond parasite et seuls les groupes de protons allant aux niveaux de 2,62 et 3,38 MeV ont été étudiés. Les distributions angulaires des protons allant au niveau de 2,62 MeV ont été mesurées à $E_d = 5{,}5$ et 6,0 MeV. Nous les avons analysées par la théorie simplifiée du « stripping » de Butler-Born (6), et nous donnons les deux courbes correspondant aux deux valeurs $l_n = 0$ et $l_n = 1$ avec dans les deux cas $r_0 = 4{,}5 \cdot 10^{-13}$ cm (*fig.* 1 *a*). Il est incontestable que la courbe théorique $l_n = 0$ est en meilleur accord avec l'expérience que la courbe théorique $l_n = 1$ si l'on considère le fait que les courbes théoriques ont plutôt tendance à être situées au-dessous des points expérimentaux. Il en résulte que la

parité de ce niveau est très certainement négative et que son moment angulaire est en faveur des valeurs 1 ou 2.

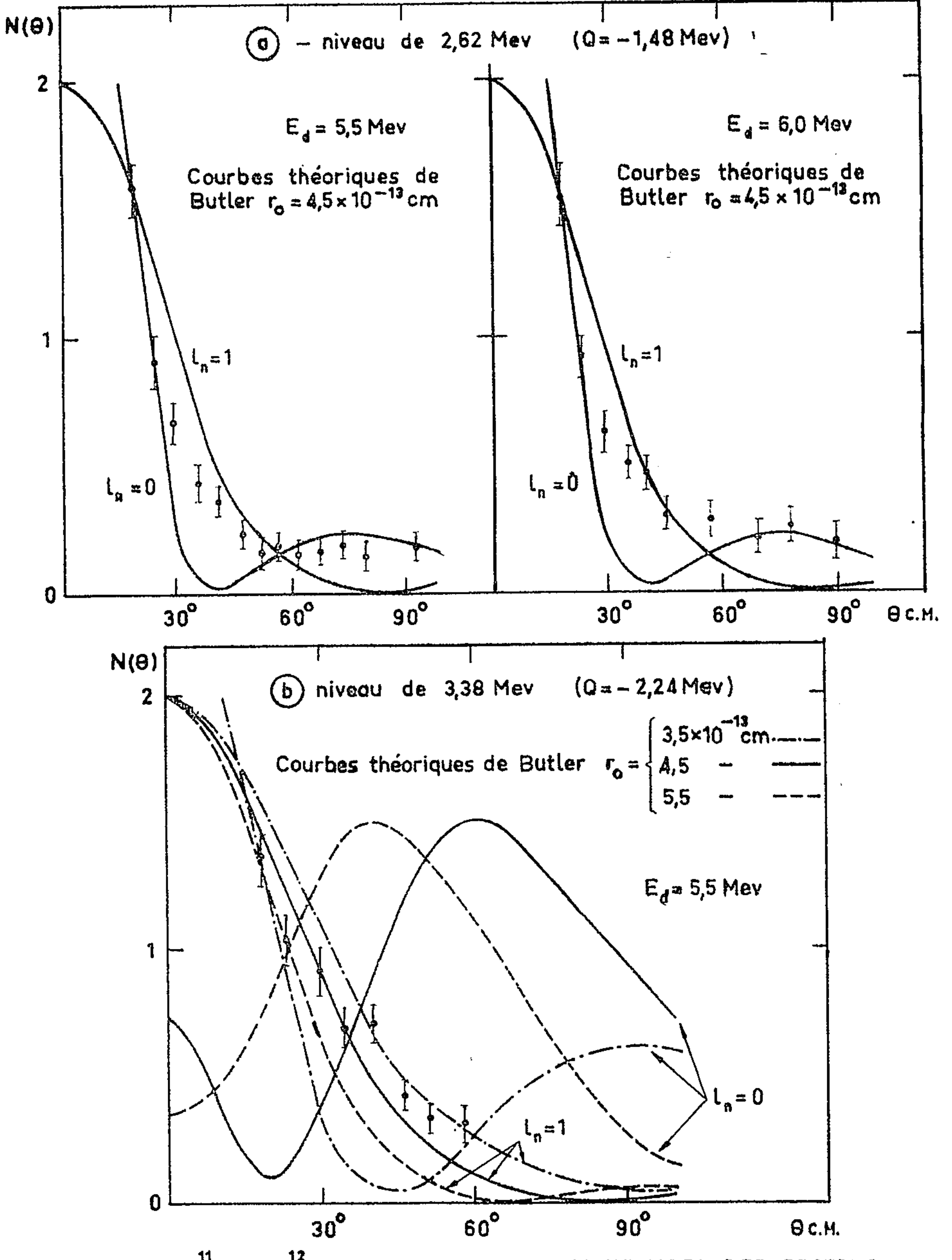


Fig. 1 $^{11}B(dp)^{12}B$ – DISTRIBUTIONS ANGULAIRES DES PROTONS

La distribution angulaire du groupe de protons allant au niveau de 3,38 MeV est assez délicate à interpréter. La valeur de Q relative à ce niveau est — 2,24 MeV et nous sommes dans la région où la théorie de Butler s'applique mal (7). Nous avons néanmoins calculé les courbes théoriques (6) $l_n = 0$ et $l_n = 1$ pour $E_d = 5,5$ MeV. Chaque fois nous avons considéré trois rayons d'interaction, $r_0 = 4,5.10^{-13}$ cm, $r'_0 = 3,5.10^{-13}$ cm

et $r''_0 = 5{,}5 . 10^{-13}$ cm (*fig.* 1 *b*). Les courbes $l_n = 1$ sont assez semblables et, en particulier, les courbes avec r_0 et r'_0 sont en assez bon accord avec l'expérience. Les courbes $l_n = 0$, par contre, varient beaucoup en fonction de r_0 et seule la courbe avec r'_0 pourrait rendre compte du résultat expérimental. Holt et Marsham (¹) concluent que $l_n = 1$, la courbe théorique relative à ce niveau étant calculée avec la théorie de Bhatia (⁷) et un rayon de $5{,}4 . 10^{-13}$ cm. Mac Farlane et French (⁸) suggèrent cependant que ce niveau est très probablement atteint avec $l_n = 0$.

Nous avons identifié en spectrographie γ des rayonnements de 0,9 et 1,7 MeV environ provenant de la désexcitation des deux premiers niveaux de ^{12}B. Le rayonnement γ de 1,7 MeV est connu comme ayant une intensité plus faible que le rayonnement γ de 0,9 MeV (⁹). Nous l'avons vérifié entre $E_d = 1$ et 5,5 MeV. De plus, la mesure de la distribution angulaire à $E_d = 2$ MeV de ces rayonnements γ conduit aux conclusions suivantes : la distribution angulaire des rayonnements γ de 0,9 MeV est anisotrope et en accord avec (³), alors que la distribution angulaire des rayonnements γ de 1,7 MeV est sensiblement isotrope et confirme les prédictions du « stripping ». Ces mesures associées aux études précédentes [(²), (³), (⁹)] sont en faveur de 2^+ pour le niveau de 0,95 MeV.

Talmi et Unna (¹⁰) se basant sur les premiers états T = 1 de ^{12}C assignent aux quatre premiers états de ^{12}B les spins et parités 1^+, 2^+, 2^-, 1^-. Les conclusions tirées de nos mesures sont en accord avec ces valeurs.

(*) Séance du 27 août 1962.

(¹) J. R. Holt et T. N. Marsham, *Proc. Phys. Soc.*, A 66, 1953, p. 1032.
(²) S. Gorodetzky, A. Gallmann, P. Fintz et G. Bassompierre, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 573.
(³) E. Kondaiah et C. Badrinathan, *Nucl. Phys.*, 15, 1960, p. 254.
(⁴) M. M. Elkind, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 127.
(⁵) A. A. Jaffe et coll., *Proc. Phys. Soc.*, 76, 1960, p. 914.
(⁶) C. R. Lubitz, *Num. Table Butler-Born App. Strip. Cross Sections*, Michigan, 1957.
(⁷) A. B. Bhatia, K. Huang, R. Huby et H. C. Newns, *Phil. Mag.*, 43, 1952, p. 485.
(⁸) M. H. Macfarlane et J. B. French, *Rev. Mod. Phys.*, 32, 1960, p. 567.
(⁹) L. C. Thompson, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 369.
(¹⁰) I. Talmi et I. Unna, *Phys. Rev. Letters*, 4, 1960, p. 469.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Étude de l'ion radical positif de la phénoxathiine en résonance paramagnétique électronique.* Note (*) de MM. **Bernard Lamotte**, **André Rassat** et **Pierre Servoz-Gavin**, transmise par M. Louis Néel.

Spectre d'un nouvel ion positif dérivé de la phénoxathiine. Interprétation.

1. Introduction. — Un grand nombre d'ions positifs d'hydrocarbures aromatiques ont été étudiés en détail par résonance paramagnétique électronique (R. P. E.).

En général, ces ions sont préparés par une oxydation chimique ou électrolytique qui arrache un électron situé sur la dernière orbitale moléculaire π occupée. Le corps obtenu est un radical libre stable, dont l'intérêt réside essentiellement dans le couplage entre le spin de l'électron célibataire et les spins des protons. L'étude de la structure hyperfine qui résulte de ce couplage fournit des renseignements intéressants sur la structure de la molécule. L'objet de cette Note est de fournir les premiers résultats sur un nouvel ion positif : l'ion obtenu à partir de la phénoxathiine, qu'on peut représenter par la formule (I)

(I)

2. Résultats expérimentaux. — A. *Conditions expérimentales.* — La phénoxathiine utilisée a été préparée par la méthode classique [1]. L'ion positif a été obtenu par dissolution de la phénoxathiine dans de l'acide sulfurique Merck, à 98 %. On observe une couleur violette intense. [Spectre ultraviolet visible : $\xi_{578\,m\mu} = 17.10^3$ et $\xi_{830\,m\mu} = 10^3$, large bande; structure fine : $\xi_{308\,m\mu} = 4.10^3$, $\xi_{277\,m\mu} = 28.10^3$, $\xi_{245\,m\mu} = 32.10^3$; épaulement à 237 m$\mu$.]

Nous avons obtenu, pour $g \simeq 2$ le spectre de l'ion positif (*fig.* 1) pour une concentration 2.10^{-3} M en phénoxathiine avec un spectrographe R.P.E. superhétérodyne à 3 cm, de haute sensibilité [2].

B. — *Étude du spectre obtenu.* — Le spectre de la figure 1 est une dérivée d'absorption. Nous avons tracé la courbe d'absorption (*fig.* 2 A) par intégration graphique. Nous attribuons [3] au spectre 31 raies équidistantes. Le spectre présente une largeur de $9,5 \pm 0,5$ gauss. La largeur de chaque raie est de 0,15 gauss. Notons que la puissance en ondes centimétriques envoyée dans la cavité doit être faible. Le signal de ce radical se sature très facilement, ce qui élargit les raies et fait disparaître la structure hyperfine.

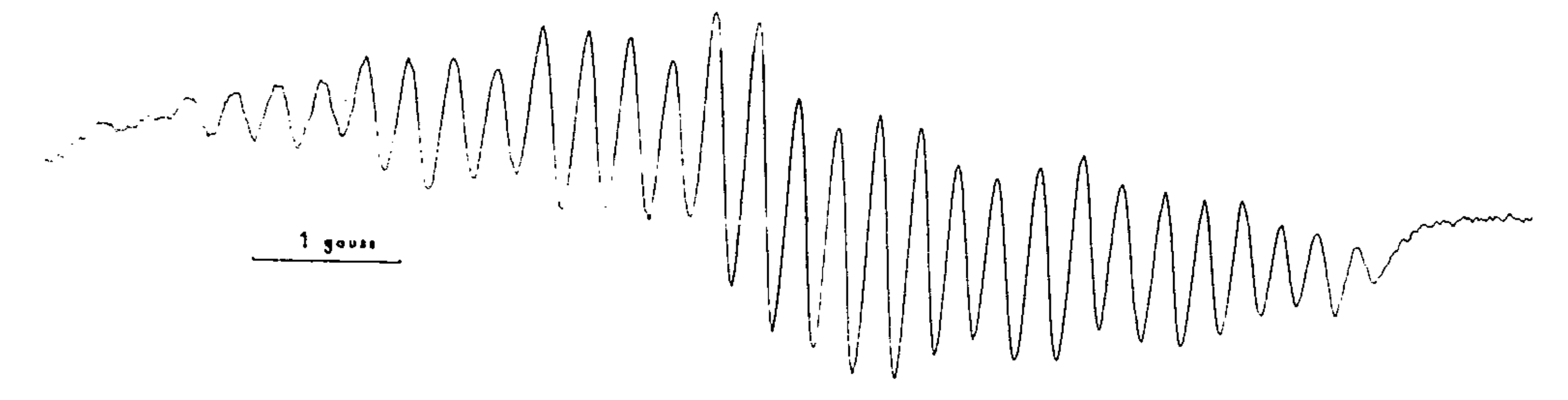


Fig. 1. — Structure hyperfine du spectre R. P. E. de l'ion phénoxathiine +; dérivée d'absorption.

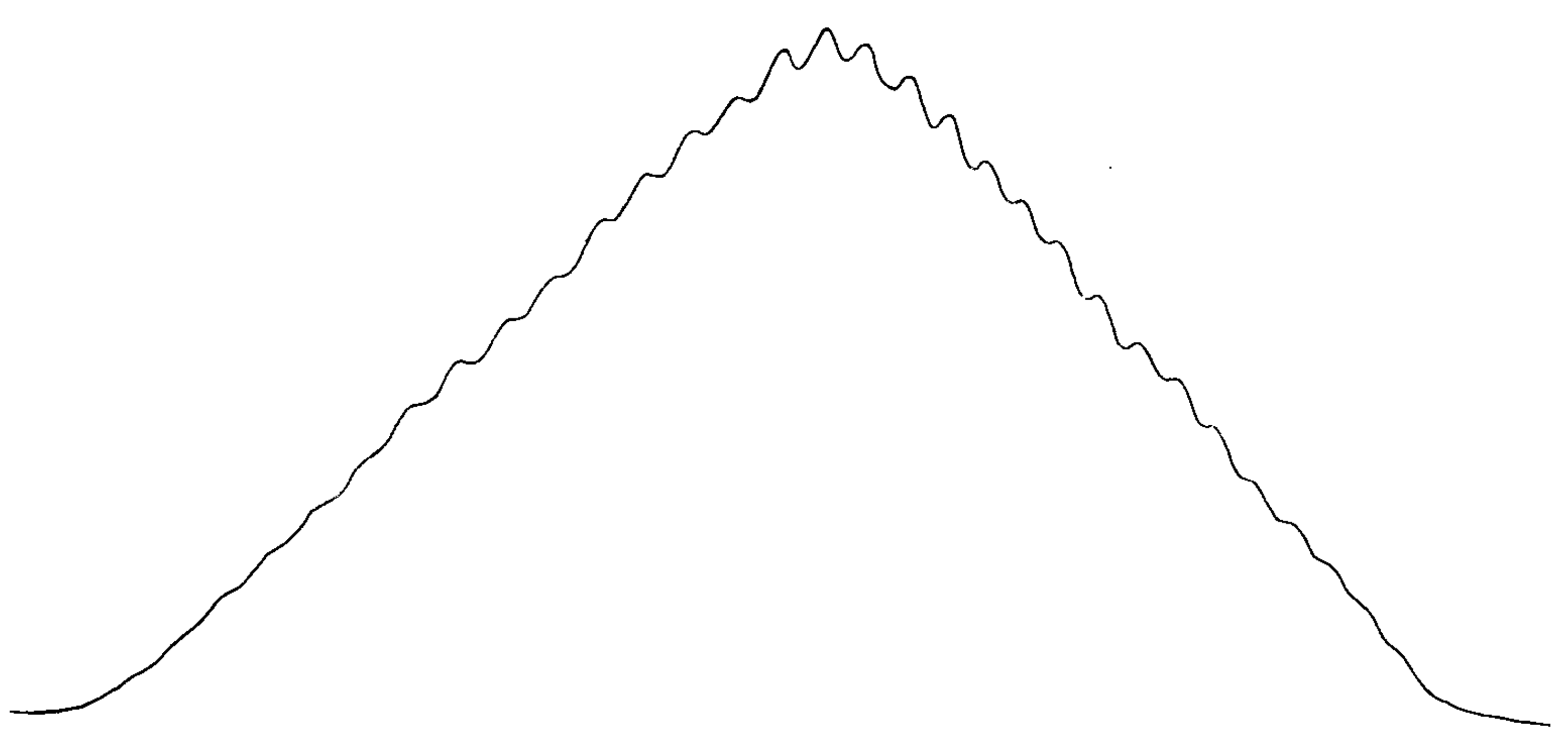


Fig. 2 A. — Spectre intégré expérimental : signal en absorption.

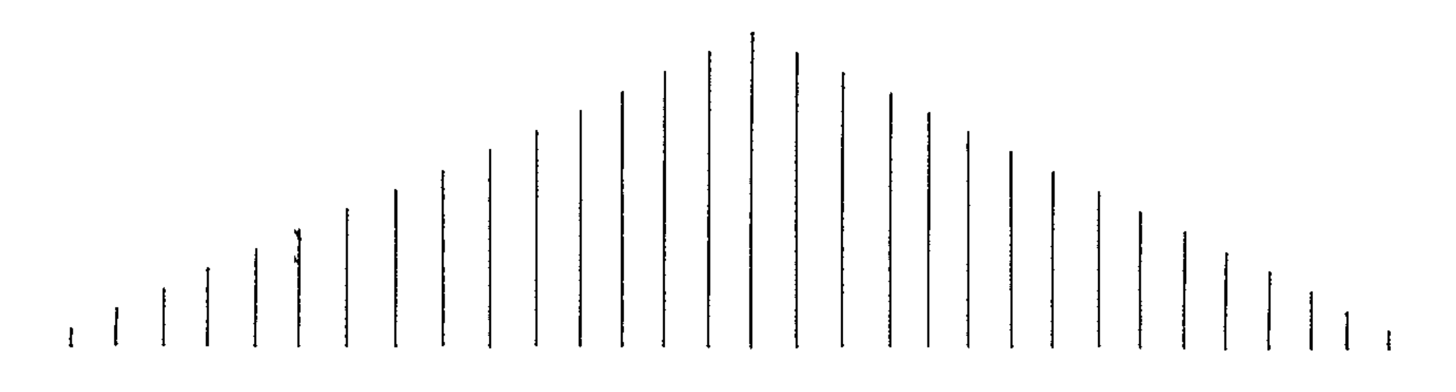


Fig. 2 B. — Spectre théorique : rapport 8-4-2-1.

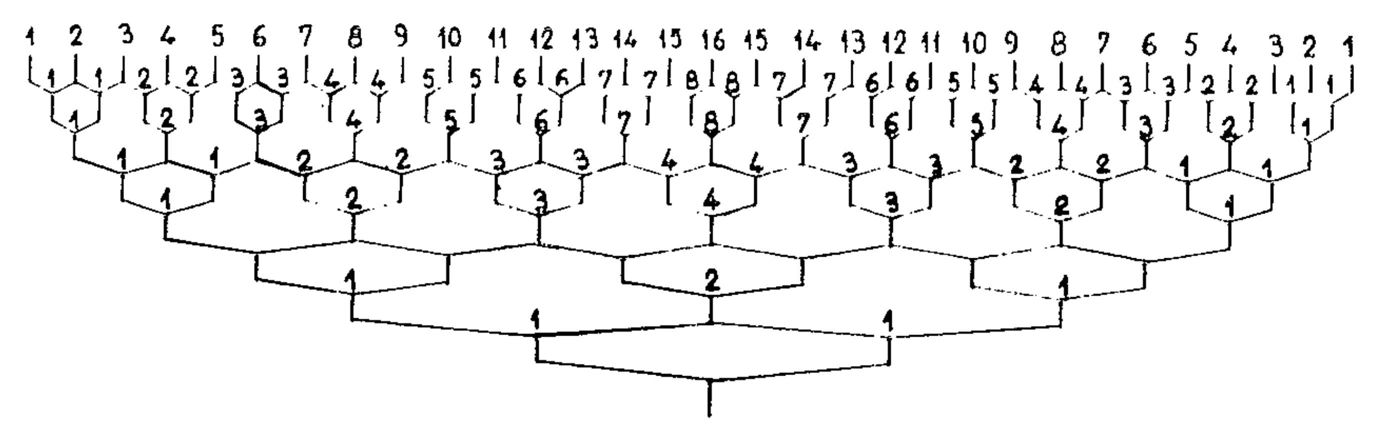


Fig. 2 C. — Composition des écarts hyperfins selon le rapport 8-4-2-1.

C. *Interprétation du spectre.* — La structure hyperfine correspond au couplage de l'électron célibataire avec quatre paires distinctes de protons équivalents. Si α, β, γ, δ sont les valeurs des couplages de l'électron avec un proton de chacune des paires, il doit exister un rapport simple entre α, β, γ, δ réduisant le nombre de niveaux d'énergie de $3^4 = 81$ (nombre maximal) à 31.

Il faut aussi que le spectre théorique ainsi obtenu respecte l'allure de la courbe d'absorption expérimentale. Ces deux conditions ne sont vérifiées que pour le seul rapport 8-4-2-1, correspondant aux valeurs de α, β, γ, δ (*fig.* 2 C). La comparaison des figures 2 B et 2 A montre que nous vérifions bien ces conditions. Cependant, il existe de légères fluctuations périodiques de l'amplitude des raies, qui correspondent à un faible désaccord avec les valeurs 8-4-2-1, de l'ordre de quelques pour-cent.

Des valeurs des couplages a_H ainsi obtenues, par la formule de Mc Connell ([6]), $a_H = Q\rho_C$, où Q est une constante égale à 22,5 gauss, on peut déduire la probabilité de présence ρ_C de l'électron célibataire au niveau des différents carbones, ce que nous résumons dans le tableau suivant :

	a_H (gauss).	ρ_C.		a_H (gauss).	ρ_C.
α	2,4	0,107	γ	0,6	0,027
β	1,2	0,053	δ	0,3	0,013

(*) Séance du 20 août 1962.

([1]) Organic Syntheses, II, p. 485.

([2]) J.-L. LAFFON, P. SERVOZ-GAVIN et T. UCHIDA, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

([3]) En fait, le spectre n'est pas exactement symétrique. Dans sa partie gauche (soit la région de champ haut), deux raies n'apparaissent presque pas, les raies suivantes sont plus faibles qu'à droite. Cela tient pour une part au fait que le signal contient un peu de dispersion (*fig.* 2 A), mais cela relève certainement du phénomène d'asymétrie vers les champs élevés par anisotropie de g due à la viscosité du milieu étudié par Fraenkel ([4]) très caractéristique pour l'ion positif de phénothiazine ([5]).

([4]) C. K. FRAENKEL, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1435.

([5]) D. GAGNAIRE, H. LEMAIRE, A. RASSAT et P. SERVOZ-GAVIN, *C. R. Acad. Sc.*, 255, 1962, p. 1441.

([6]) H. M. MC CONNELL et H. DEARMAN, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 51.

(*Laboratoires de Résonance magnétique et de Chimie organique physique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Vitesse spécifique d'oxydation dans l'air et l'anhydride carbonique de divers graphites purifiés.* Note (*) de M. **François-Michel Lang**, présentée par M. Francis Perrin.

En régime chimique les vitesses spécifiques d'oxydation par des gaz secs (air et CO_2) de graphites d'origines très diverses, après purification, sont sensiblement les mêmes. Le degré de graphitation ne semble pas jouer un rôle important dans le phénomène. L'introduction d'humidité dans l'air conduit à des actions catalytiques négatives ou positives suivant la plus ou moins grande porosité du solide.

Oxydation par l'air (en collaboration avec J. Cazard et S. Kania). — Nous nous placerons tout d'abord dans le cas d'oxydation, en régime chimique (lent) de graphites très bien purifiés au-dessus de 3 000°C en atmosphère inerte, ou au-dessus de 2 500°C en présence de Cl_2. Ces purifications conduisent à des échantillons ne contenant plus que des traces d'impuretés ($< 1.10^{-6}$).

Parmi les divers graphites, deux catégories diffèrent nettement par la valeur du rapport

$$R = \frac{\text{Surface développée (B. E. T.)}}{\text{Surface géométrique (mesurée)}}.$$

La première ($R > 1500$) comprend les graphites nucléaires et un graphite aggloméré par compression de paillettes de graphite naturel; la seconde ($R < 50$) est composée des paillettes de graphite naturel et du graphite pyrolytique.

Vitesse spécifique en air sec. — Nous avons oxydé divers graphites à 620°C en air sec ($H_2O < 5.10^{-6}$) après dégazage sous vide à 950°C. Les vitesses spécifiques d'oxydation V_s sont toutes du même ordre et comprises entre 5 et $10.10^{-3}\,g.m^{-2}.h^{-1}$ (Tableau).

La plupart des auteurs s'intéressant à l'oxydation du graphite ont supposé qu'il y avait attaque préférentielle sur les surfaces prismatiques; ils y ont été conduits surtout par l'observation microscopique de l'attaque des paillettes de graphite naturel [(1), (2)].

Nous avons étudié (3) ce processus sur le graphite pyrolytique (en plaquette), traité à haute température, qui semble présenter de grandes analogies de texture avec le graphite naturel et offre l'avantage de transposer à une échelle plus grande les phénomènes qui se passent au niveau de la paillette. Les bases de ces plaquettes sont parallèles au plan de clivage (001). Les surfaces perpendiculaires (chants) ont au microscope un aspect très rugueux. Nous avons pu montrer que la différence de rugosité des bases et des chants suffirait à expliquer la différence de leur vitesse de corrosion. Ceci est en accord avec la constance apparente de la vitesse spécifique et suggère, qu'au moins *à une certaine échelle, il y a une même répartition moyenne des sites actifs pour les graphites que nous avons étudiés.*

TABLEAU.

Nature.	Poids (g).	R.	Usure (%).	V_{i_1} (*) (10^{-3} g.g^{-1}.h^{-1}).	B. E. T. (m^2.g^{-1}).	V_s (10^{-3} g.m^{-2}.h^{-1}).
(1) *Morceaux de* 30 × 5 × 5 mm :						
Nucléaire type G_2/G_3		1 900	1,2	5,2	0,62	8,3
		2 000	0,86	3,6	0,66	5,5
Nucléaire type É. D. F.		5 800	3,2	18	1,9	9,7
		1 700	0,9	4,9	0,56	8,8
Nuclaire type Carbone Lorraine		5 600	2,2	11	1,8	6,1
Aggloméré de graphite naturel		9 200	2,1	15	3	5
(2) *Paillettes graphite naturel de* 1,5 × 1,5 × 0,2 mm	2	~25	0,26	2,3	0,3	7,7
	0,2	~16	1	0,8	0,098	8
				Morceau total. 10^{-3}g.h^{-1}.	m^2.	
(2bis) *Morceaux de* 25 × 25 × 8 mm : Pyrolytique (Raytheon)	10	~ 8	0,03	0,1	0,011	9

(*) V_i = vitesse instantanée.

La vitesse spécifique est peu influencée par le degré de graphitation : un mélange de coke et brai industriel a été divisé en deux parties par « Carbone Lorraine » et porté sous courant de chlore à une température maximale (H. T. T.) de 1800°C pour l'une et de 2700°C pour l'autre. Les analyses spectrales et par activation montrent que les impuretés ayant un effet catalytique certain ([4]) (V, Na, Fe et Cu) sont éliminées très efficacement dès 1800°C, leurs teneurs (de l'ordre de 10^{-6}) rejoignant celles trouvées après traitement à 2 700°C. Bien qu'il y ait une très grosse différence de degré de graphitation entre ces deux échantillons, leurs vitesses spécifiques se sont révélées tout à fait comparables.

Vitesse spécifique en air humide (620°C : 100 à 200.10^{-6} H_2O). — Dans une précédente Communication ([5]) nous avons montré que de nombreux échantillons de graphites purifiés de texture *poreuse* avaient une vitesse spécifique $V_s = 1{,}5 \pm 0{,}2.10^{-3}$ g.h^{-1}.m^{-2}. L'action de l'humidité est donc une catalyse négative [ceci a déjà été observé par Hoynant ([6]) et Heuchamps ([7])].

Par contre, si l'on oxyde une simple couche de paillettes de graphite naturel *peu poreux*. la vitesse croît fortement lorsqu'on introduit de l'humidité (dans certains cas elle atteint 50.10^{-3}g.h^{-1}.m^{-2}); ce fait a été signalé par Hennig ([2]). Nous avons retrouvé un même effet de catalyse positive avec du graphite pyrolytique lui aussi peu poreux (V_s passe de 9 à 36.10^{-3}g.m^{-2}.h^{-1} par introduction d'humidité).

Cette divergence de comportement ne peut être imputée à une différence de structure ou de pureté du graphite mais plutôt à une différence de poro-

sité. En effet, si l'on passe d'une couche de paillettes de graphite naturel d'environ 0,1 mm à un tas d'environ 5 mm d'épaisseur, qui reconstitue à peu près la texture d'un morceau de graphite poreux, la vitesse spécifique diminue et l'on atteint la vitesse de $2,5.10^{-3}$ g.m^{-2}.h^{-1} qui correspond à la catalyse négative observée avec les graphites nucléaires, ou l'aggloméré de graphite naturel de texture poreuse. Des expériences sont en cours pour essayer d'éclaircir la nature des réactions mises en cause, sur lesquelles nous ne nous prononçons pas actuellement.

OXYDATION PAR CO_2 (en collaboration avec C. Vallé). — *Vitesse spécifique en* CO_2 *sec* ($H_2O < 5.10^{-6}$). — Le graphite pyrolytique nous a donné, ici aussi, une vitesse spécifique du même ordre que celle obtenue avec des graphites nucléaires à 900°C : $V_s = 22 \pm 3.10^{-5}$ g.m^{-2}.h^{-1} (six échantillons de graphite nucléaire Pechiney type É. D. F. 2).

Vitesse spécifique en CO_2 *humide* ($> 100.10^{-6}$ H_2O). — Nous avons toujours observé une action catalytique positive. Les vitesses en atmosphère humide sont environ deux fois plus élevées que celles en atmosphère sèche pour du graphite nucléaire. Ce rapport est d'environ 3 avec le graphite pyrolytique.

(*) Séance du 17 septembre 1962.

(1) G. R. HENNIG, *J. Chim. Phys.*, 58, n° 1, 1961, p. 12.

(2) G. R. HENNIG, Communication privée, 1962.

(3) F. M. LANG, P. MAGNIER, C. SELLA et J.-J. TRILLAT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4114.

(4) H. HERING, S. KERAUDY, F. M. LANG et S. MAY, *Proc. Fourth Conf. on Carbon*, 1960, p. 115.

(5) F. M. LANG, P. MAGNIER et S. MAY, *5th Conf. on Carbon*, 1961 (sous presse).

(6) G. HOYNANT, *Thèse*, Nancy, 1959.

(7) C. HEUCHAMPS, *Thèse*, Nancy, 1960.

(*Section de Cinétique chimique appliquée, C. E. A., Saclay.*)

STÉRÉOCHIMIE. — *Les fréquences fondamentales de vibration des composés de coordination hexamminés.* Note de MM. **Henri Poulet** et **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les fréquences fondamentales de vibration des ions complexes du type $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ont été calculées par Block [1] en partant d'un potentiel de forces de valence et au prix d'hypothèses simplificatrices consistant à négliger les interactions des vibrations de NH_3 et de celles du squelette MN_6. Par suite de la symétrie élevée du complexe dans le modèle de Crawford et Wilson [2], la comparaison du résultat des calculs avec les données de l'expérience nécessite la connaissance du spectre d'absorption infrarouge et celle du spectre de diffusion Raman. Cette dernière est rendue difficile par la coloration de la plupart des hexammines robustes.

Le composé $[Rh(NH_3)_6]Cl_3$, incolore, se prête à une étude complète. L'absorption a été étudiée sur le solide pulvérisé dispersé dans la vaseline. La diffusion n'a pu être étudiée sur les monocristaux de $[Rh(NH_3)_6]Cl_3H_2O$ car ils s'effleurissent en devenant opaques; nous avons donc opéré sur des solutions saturées dans l'eau et, pour les fréquences supérieures à 3 000 cm^{-1}, sur la poudre du composé anhydre. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant (avec les notations de Herzberg).

Le dénombrement des vibrations fondamentales prévoit, d'une part trois vibrations de type A_{1g}, trois de type E_g, quatre de type F_{2g}, toutes actives en diffusion; d'autre part, sept vibrations de type F_{1u} actives en absorption. Toutes ces dernières se trouvent dans le spectre infrarouge. Quatre se rattachent aux vibrations internes ν_1 à ν_4 de NH_3; nous adoptons pour la fréquence 830 cm^{-1} l'attribution faite par Mizushima [3] au balancement de NH_3; par contre, nous situons à 470 cm^{-1}, au voisinage de la fréquence totalsymétrique à 515 cm^{-1}, la vibration F_{1u} de tension M-N et non à 310 cm^{-1}, comme l'a proposé le même auteur [4]; cette dernière fréquence est donc celle de la vibration de flexion N-M-N.

Sur les dix vibrations actives en diffusion, nous en trouvons seulement cinq. C'est que, dans les spectres des solutions, les six bandes dérivées des vibrations internes de NH_3 sont mêlées de façon inextricable à de larges bandes de diffusion de l'eau, à l'exception de la raie à 1 326 cm^{-1}. Dans le spectre de la poudre anhydre apparaît seule faiblement une bande vers 3 140 cm^{-1}. La raie dérivée du balancement de NH_3, dont la fréquence devrait être voisine de 800 cm^{-1}, n'a pas été observée. L'intensité et la polarisation de la raie à 515 cm^{-1} montrent qu'il s'agit de la vibration totalsymétrique de tension M-N; la raie voisine, à 480 cm^{-1}, dépolarisée, est aussi due à la tension; la raie à 240 cm^{-1} se rattache alors à la flexion N-M-N.

Nombre d'ondes (cm^{-1}).	Intensité.	Type de symétrie.	Attribution.
240	f	F_{2g}	Flexion M-N
310	F	F_{1u}	»
470	f	F_{1u}	Tension M-N
480	m	E_g	»
515	F	A_{1g}	»
830	F	F_{1u}	Balancement NH_3
1 320	F	F_{1u}	ν_2 NH_3
~1 330	m	E_g	ν_2 NH_3
1 550	f, large	F_{1u}	ν_4 NH_3
~3 140	F, large	F_{1u}	ν_1 NH_3
~3 140	f, large	?	ν_1 NH_3
~3 230	F, large	F_{1u}	ν_3 NH_3

Les bandes d'absorption et de diffusion de fréquence supérieure à 3 000 cm^{-1} sont larges, et l'incertitude sur leurs fréquences peut dépasser $\pm$ 10 cm^{-1}. Il convient d'ailleurs de remarquer que ces fréquences sont sensibles à la nature de l'anion associé au cation complexe et que, pour un métal central donné, elles peuvent s'élever de 100 cm^{-1} ou plus lorsque la polarisation de l'anion diminue. Il y a là un effet analogue à celui que nous avons étudié sur les sels d'ammonium ([5]). On ne peut donc espérer calculer que des fréquences du complexe dont l'ordre de grandeur et les valeurs relatives sont corrects. Les résultats indiqués ici fournissent une base expérimentale sûre pour les calculs en cours.

([1]) H. Block, *Trans. Fard. Soc.*, 105, 1959, p. 867.
([2]) B. Crawford et E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 323.
([3]) S. Mizushima et I. Nakagawa, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1967.
([4]) E. Bertin, I. Nakagawa, S. Mizushima, T. Lane et J. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 525.
([5]) J. P. Mathieu et H. Poulet, *Spectroch. Acta.*, 16, 1960, p. 696.

(*Laboratoires de Recherches physiques, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Séparation du néodyme et du praséodyme par distillation de leurs oxydes à haute température au four solaire.* Note (*) de MM. **Félix Trombe** et **Marc Foëx**, transmise par M. Georges Chaudron.

La séparation du néodyme et du praséodyme est une opération longue et difficile même par l'emploi de méthodes modernes. Nous avons tenté de la réaliser par distillation de leurs oxydes à haute température.

La température de traitement devant être de l'ordre de 2 500°C en atmosphère éventuellement oxydante, les divers mélanges d'oxydes ont été traités au foyer d'un four solaire de 2 kW dans des conditions précisées par une Note précédente relative à la séparation CeO_2-La_2O_3 [1].

1. *Étude préalable du comportement de l'oxyde de praséodyme seul.* — Le praséodyme est avec le cérium et le terbium un des trois éléments des terres rares qui donnent au voisinage de la température ordinaire des oxydes de valence supérieure à 3. A haute température les oxydes de praséodyme sont fortement dissociés en sesquioxyde et oxygène; ils se situent à ce point de vue entre le bioxyde de cérium peu dissocié et l'oxyde de terbium Tb_4O_7 transformé totalement en sesquioxyde.

Nous avons vu précédemment [1] que le bioxyde de cérium, bien qu'il soit très réfractaire, est beaucoup plus volatil que tous les oxydes trivalents du groupe des terres rares. Cette propriété est très peu influencée par la pression partielle d'oxygène réalisée sur l'oxyde fondu. L'oxyde de praséodyme est, comme l'oxyde de cérium, mais à un degré moindre, exceptionnellement volatil, particulièrement en milieu oxydant. Il se différencie en cela totalement de l'oxyde de terbium qui se conduit comme un oxyde trivalent à très faible volatilité (type Gd_2O_3 ou Y_2O_3).

On aurait pour l'oxyde de praséodyme dans l'air, une vitesse pratique de distillation V de l'ordre de 20 mg/cm^2.mn, alors que celle de l'oxyde de cérium est de 100. Rappelons que pour les oxydes trivalents voisins, La_2O_3, Nd_2O_3, V est de l'ordre de 3, et pour Gd_2O_3 et Y_2O_3 de l'ordre de 1/100.

2. *Étude de la séparation oxyde de néodyme-oxyde de praséodyme.* — Cette séparation nous a paru *a priori* possible, car la séparation oxyde de lanthane-oxyde de praséodyme réalisée antérieurement [2] avec succès, se présente dans des conditions identiques en ce qui concerne les rapports entre les vitesses de distillation en milieu oxydant.

Pour préciser l'influence du milieu sur la composition de la phase distillée, nous avons déterminé le coefficient de séparation [3] des oxydes en milieu oxydant et en milieu réducteur (hydrogène) pour une phase fondue Nd-Pr à 95 % de Nd_2O_3. Le coefficient de séparation est de l'ordre de 8 en milieu oxydant et seulement de 4 en milieu réducteur.

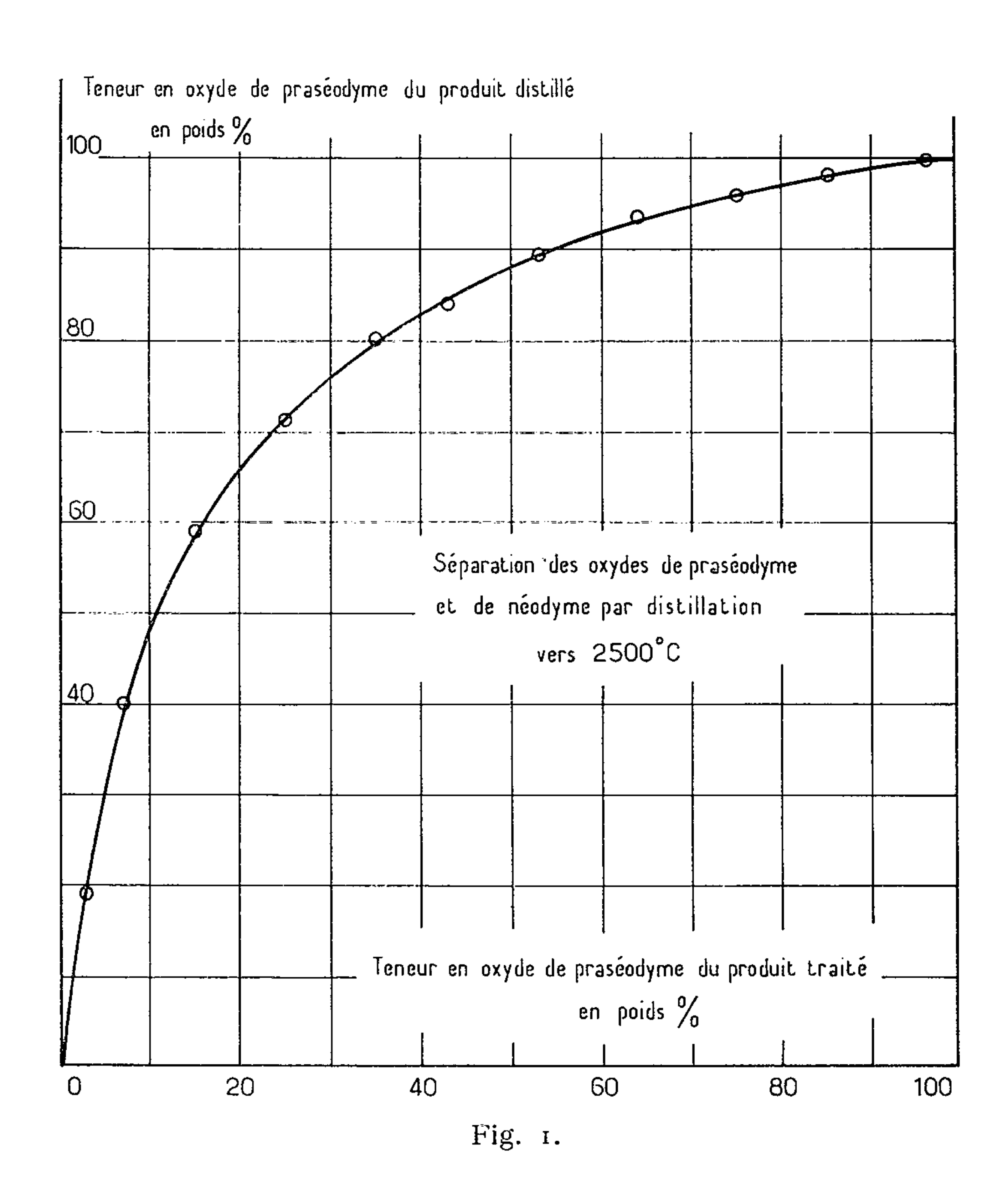

Teneur en oxyde de praséodyme du produit distillé
en poids %
100
80
60
40
Séparation des oxydes de praséodyme
et de néodyme par distillation
vers 2500°C
Teneur en oxyde de praséodyme du produit traité
en poids %
0
20
40
60
80
100

Fig. 1.

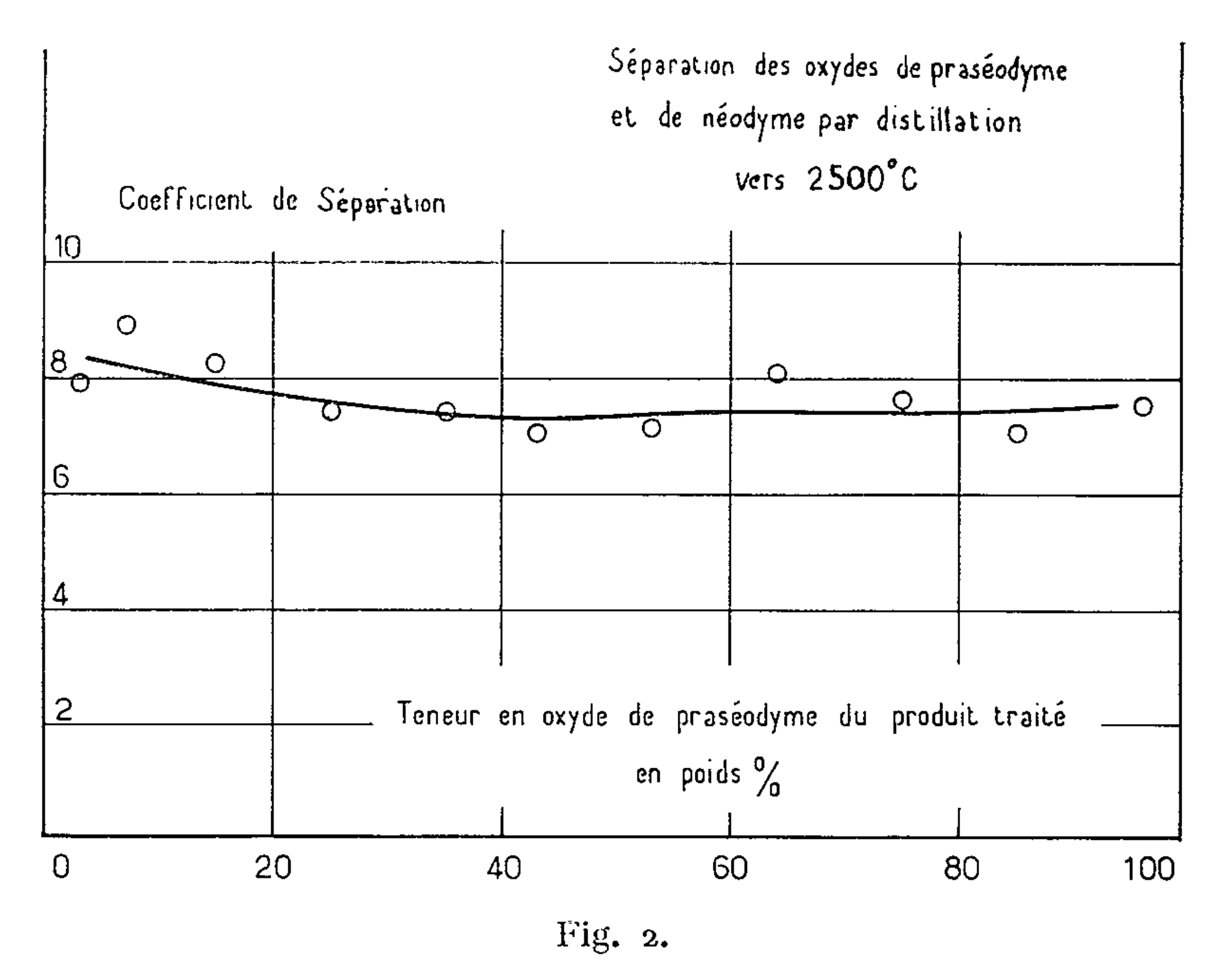

Séparation des oxydes de praséodyme
et de néodyme par distillation
vers 2500°C
Coefficient de Séparation
10
8
6
4
2
Teneur en oxyde de praséodyme du produit traité
en poids %
0
20
40
60
80
100

Fig. 2.

Nous avons donc effectué, pour favoriser les séparations, toutes nos opérations en milieu oxydant. Les résultats sont résumés dans les figures 1 et 2.

La figure 1 qui donne les compositions des phases distillées en fonction de la composition des mélanges de départ fait apparaître d'intéressantes possibilités d'enrichissement en oxyde de praséodyme et même de séparation totale par plusieurs traitements successifs.

La figure 2 donne le coefficient de séparation pour diverses proportions d'oxydes dans le produit traité. Ce coefficient est sensiblement constant. Rappelons que pour les mélanges CeO_2-La_2O_3 il augmente considérablement avec le titre en cérium.

(*) Séance du 17 septembre 1962.

(1) F. Trombe et M. Foëx, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1447.

(2) F. Trombe et M. Foëx, *Purification des substances par chauffage au four solaire* (*Conférence sur les sources nouvelles d'énergie*, Nations Unies, Rome, 1961).

(3) On a appelé coefficient de séparation le rapport

$$\frac{CeO_2/La_2O_3 \text{ en phase vapeur}}{CeO_2/La_2O_3 \text{ en phase fondue}}.$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle voie d'accès à la* 3-H *phényl-*1 *dihydro-*4.5 *diéthoxy-*8.9 *benzazépine-*3. Note de M. **Michel Hamon**, présentée par M. Marcel Delépine.

La 3-H phényl-1 dihydro-4.5 diéthoxy-8.9 benzazépine-3 est obtenue à partir de la benzoyl-1 dihydro-3.4 diéthoxy-6.7 isoquinoléine, dont le cycle azoté est ouvert par le chlorure de benzoyle. Le dérivé du benzile ainsi obtenu est hydrogéné en une hydrobenzoïne et cette dernière soumise à une transposition pinacolique.

La 3-H phényl-1 dihydro-4.5 diéthoxy-8.9 benzazépine-3 a déjà été obtenue par J. Chazerain ([1]) en utilisant la benzoyl-1 dihydro-3.4 diéthoxy-6.7 isoquinoléine comme matière première.

Par action du chlorure de benzoyle sur cette base en présence d'un alcali, on obtient le benzoylaminoéthyl-2 diéthoxy-4.5 benzile. Celui-ci par transposition benzilique est transformé en acide benzilique correspondant. Cet acide est réduit en glycol primaire-tertiaire qui après débenzoylation subit une transposition pinacolique conduisant directement à la 3-H phényl-1 dihydro-4.5 diéthoxy-8.9 benzazépine-3 (I).

C_2H_5O, C_2H_5O, 7, 8, 9, 10, 11, 6, 5, 4, 3NH, 2, 1, C_6H_5

I

La voie d'obtention que nous avons suivie part de la même matière première et utilise également une transposition mais alors que dans la méthode décrite ci-dessus il s'agit d'une transposition benzilique, nous avons mis à profit la transposition pinacolique d'une hydrobenzoïne.

Le benzoylaminoéthyl-2 diéthoxy-4.5 benzile, mis en solution dans l'alcool à 90° est réduit par le borohydrure de potassium pendant 24 h à une température de l'ordre de 40° en agitant de temps en temps.

Après une légère dilution par l'eau, on procède à la neutralisation par l'acide chlorhydrique pur, ajouté goutte à goutte jusqu'à virage du tournesol au rose.

On dilue largement jusqu'à trouble persistant et laisse cristalliser. On obtient la benzoylaminoéthyl-2 diéthoxy-4.5 hydrobenzoïne avec un rendement de 67 %.

Ce produit est alors traité par l'acide phosphorique à 85 % à la température ordinaire. On observe tout d'abord que l'acide phosphorique se colore en jaune, tandis que la structure cristalline disparaît et qu'il se forme une pâte épaisse surnageant le liquide. Cette pâte prend peu à peu une structure cristalline.

Pour obtenir une cristallisation homogène, il est préférable de filtrer le produit obtenu sans diluer et de laver ensuite largement à l'eau sur le filtre.

On obtient ainsi la phényl-1 benzoyl-3 dihydro-4.5 diéthoxy-8.9 benzazépine-3 (IV) avec un rendement de 89 %.

La recristallisation s'opère dans le cyclohexane bouillant.

La structure de ce corps est démontrée par le fait qu'en le soumettant à l'action de la potasse éthanolique à l'ébullition, on obtient de l'acide benzoïque et de la 3-H phényl-1 dihydro-4.5 diéthoxy-8.9 benzazépine-3 identifiée par comparaison avec un échantillon authentique ([1]).

La formation de la phényl-1 benzoyl-3 dihydro-4.5 diéthoxy-8.9 benzazépine s'interprète aisément en considérant que l'hydrobenzoïne de départ (II) a subi la transposition pinacolique pour donner un aldéhyde (III) qui subit spontanément une déshydratation intramoléculaire entraînant la fermeture du cycle azoté avec création d'une double liaison en 1-2.

Benzoylaminoéthyl-2 diéthoxy-4.5 hydrobenzoïne (II) : Cristaux incolores. F 169-170°. Très solubles dans l'alcool, l'éther, insolubles dans l'eau. $C_{27}H_{31}NO_5$, calculé %, C 72,18; H 6,90; O 17,81; N 3,11; trouvé %, C 72,10; H 6,71; O 17,75; N 3,12.

Phényl-1 benzoyl-3 dihydro-4.5 diéthoxy-8.9 benzazépine-3 (IV) : Cristaux incolores, F 91°. Insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther. $C_{27}H_{27}NO_3$, calculé %, C 78,45; H 6,54; O 11,62; N 3,39; trouvé %, C 78,77; H 6,41; O 11,76; N 3,57.

([1]) J. CHAZERAIN, *Thèse de l'Université de Paris (Pharmacie)*, juin 1962.

(*Laboratoire de Pharmacie, Hôpital Boucicaut, Paris*, 15e.)

ÉCOLOGIE. — *Faits nouveaux concernant l'époque et la durée du cycle de reproduction chez des Oiseaux d'Afrique tropicale.* Note de M. **René de Naurois**, présentée par M. Henri Heim de Balsac.

L'étude d'ensemble que nous poursuivons, le long de la côte Atlantique, sur les variations d'époque et de durée du cycle sexuel, entre Oiseaux de l'Afrique méditerranéenne et ceux d'Afrique tropicale, nous a d'ores et déjà permis la constatation de faits nouveaux qu'il paraît nécessaire de signaler dès à présent. Cette première Note sera consacrée à treize espèces de Falconiformes (Rapaces diurnes) du Sénégal et de Guinée portugaise.

Necrosyrtes monachus (T.) : La seule espèce pour laquelle Heim de Balsac avait pu recueillir des observations sériées (25) à Dakar. Nous en ajouterons une centaine d'autres. La ponte s'effectue au début de décembre en Guinée, deux semaines plus tard au Sénégal, et se termine durant la première moitié de mars.

Pseudogyps africanus (Salv.) : Une quarantaine d'observations au Sénégal. Ponte du début de novembre à la mi-décembre. L'activité ovarienne est d'une durée moindre que pour l'espèce précédente.

Pseudogyps rüppelli (Brehm) : La reproduction n'était signalée que du Fouta Djalon pour l'Afrique occidentale. Huit observations au Sénégal dont la plus méridionale sur le Saloum. Nidification en colonies mixtes avec le précédent et même époque de ponte.

Trigonoceps occipitalis (Burchell) : L'espèce a une densité bien moindre que les précédents et niche isolément. Quatre observations au Sénégal. Trois pontes en décembre et une à la mi-janvier confirment deux observations de Heim de Balsac.

Torgos tracheliotus Forst : Trois observations au Sénégal : deux pontes en novembre, une fin décembre.

Haliætus vocifer (Daud) : Quarante observations au Sénégal et aux îles Bijagos. Pontes du début d'octobre à la première semaine de décembre au Sénégal. Une ou deux semaines d'avance en Guinée semble-t-il.

Terathopius ecaudatus (Daud.) : Une observation de ponte (lac de Guiers) mi-novembre, une autre en Guinée début janvier concordent avec celles signalées d'autres territoires d'Afrique occidentale.

Aquila rapax (Temm.) : Deux pontes au Sénégal les 10 et 25 décembre. Premières données sur la nidification en Afrique occidentale.

Aquila wahlbergi Sundevall : La reproduction n'était pas connue pour l'Afrique occidentale. Préparation d'une aire à la fin de décembre en Guinée portugaise.

Circætus cinereus Vieillot : Certitude et modalités de reproductions n'étaient acquis que pour l'Afrique australe. Sur le Saloum le développe-

ment d'un poussin au nid a révélé une ponte du début de septembre.

Milvus migrans tenebrosus (Grant) : Ponte au Sénégal de la mi-mars au début de mai, comme en zone méditerranéenne.

Gypohierax angolensis (Gm.) : Nombreuses observations aux îles Bijagos où les couples sont densément répartis (sept couples sur une île de 15 ha). Ponte du début de janvier à la mi-février.

Gymnogenys typicus (Sharpe) : Aux Bijagos une aire semblait terminée fin février corroborant les rares citations concernant l'Afrique occidentale.

De ces observations ressort à l'évidence que l'opinion classique selon laquelle les Falconiformes sont des reproducteurs de saison sèche (correspondant à notre hiver), ne saurait plus être retenue. Contrairement à ce qui se passe en zone méditerranéenne, l'époque d'activité sexuelle des Falconiformes au Sud du Tropique n'est pas la même pour l'ensemble des espèces. Il existe pour le moins des reproducteurs d'automne (*Circætus*, *Haliætus*), des reproducteurs d'hiver (Vulturidés, Aigles, *Gypohierax*) et d'autres de printemps (*Gymnogenys*, *Milvus*). Les cycles sexuels ne semblent plus ici sous l'étroite dépendance des facteurs considérés comme majeurs : lumière, température.

Un fait éthologique imprévu mérite d'être signalé : Plusieurs espèces (Vautours, Circæte) ont adopté de façon courante, comme base de sustentation de leurs aires, les propres nids du Passereau Plocéidé *Bubalornis* qui, comme l'on sait, sont des sortes de plates-formes horizontales de branchages, extrêmement résistantes aux tornades.

(Institut de Zoologie, Faculté des Sciences, Lille.)

PHYSIOLOGIE. — *Plateaux de dépolarisation et trains paroxystiques de pointes en hyperthermie, sur certains neurones identifiables d'*Aplysia. Note de Mme **Angélique Arvanitaki-Chalazonitis**, présentée par M. Léon Binet.

Le motif d'activité pointe-plateau-décharge paroxystique-hyperpolarisation déterminé par hyperthermie sur certains neurones identifiables d'*Aplysia* est attribué aux effets différenciels de l'action de la température en des *loci* cellulaires aux caractéristiques cytostructurales distinctes.

Les activités des principaux neurones ganglionnaires identifiables (1) d'*Aplysia californica* et *fasciata* évoluent de façon caractéristique en fonction de la température (2). Au-dessus de la température dite d'« adaptation » de l'animal (20 à 23°C) le potentiel de membrane croît. L'hyperpolarisation hyperthermique est en général accompagnée de l'arrêt de toute émission spontanée de pointes [(2), (3)].

Cependant, quelques neurones identifiables dont ceux du type dit « génital » (1) manifestent un comportement particulier : le soma *Gen*, autoactif à fréquence constante à 25° (*fig.* 1), accuse vers 28° des groupements de pointes périodiquement inhibées par des intervalles d'hyperpolarisation. A plus haute température, la première pointe initiée à l'issue de chaque hyperpolarisation, évolue vers une configuration caractéristique : sa phase de repolarisation, ralentie, accuse un arrêt en plateau à un niveau dépolarisé d'environ 40 mV. Une décharge de pointes s'y superpose, à fréquence décroissante avec la baisse graduelle du plateau. A un niveau critique s'amorce la phase de repolarisation terminale. Par refroidissement, l'activité transite réversiblement vers le mode initial. L'enregistrement continu de l'activité pendant le cycle thermique entier (exemple de la figure 2) permet d'assister aux deux transitions inverses survenant ici, respectivement à $\simeq$ 27,5 et $\simeq$ 22°,5.

L'état de la membrane fut éprouvé durant le plateau, en y superposant soit des potentiels post-synaptiques d'inhibition (P.P.S.I.), soit des courants entrants (par une deuxième microélectrode intracellulaire). Au cours du développement initial du plateau la membrane se trouve dans un état relativement « stable ». A une fréquence inférieure à 10 par seconde seuls les P.P.S.I. introduits sur la deuxième moitié du décours du plateau provoquent la repolarisation (*fig.* 3, C). Un intense courant entrant n'est lui-même apte à déterminer qu'une repolarisation transitoire pendant son passage : immédiatement à l'ouverture, le motif se rétablit dans son intégrité (*fig.* 3, D).

Le motif pointe-plateau-repolarisation fut déjà reconnu dans d'autres conditions sur le soma d'*Aplysia* [(4), (5)], l'axone géant de *Sepia* (6) et celui de *Loligo* (7). Dans les conditions d'hyperthermie le lieu de genèse

de la pointe-plateau se situe au niveau de la membrane somatique du cône d'origine où se crée un lieu de flux de courants intrinsèques, traversant le neurone et déterminant des décharges de pointes au niveau du segment axonique initial ([8]).

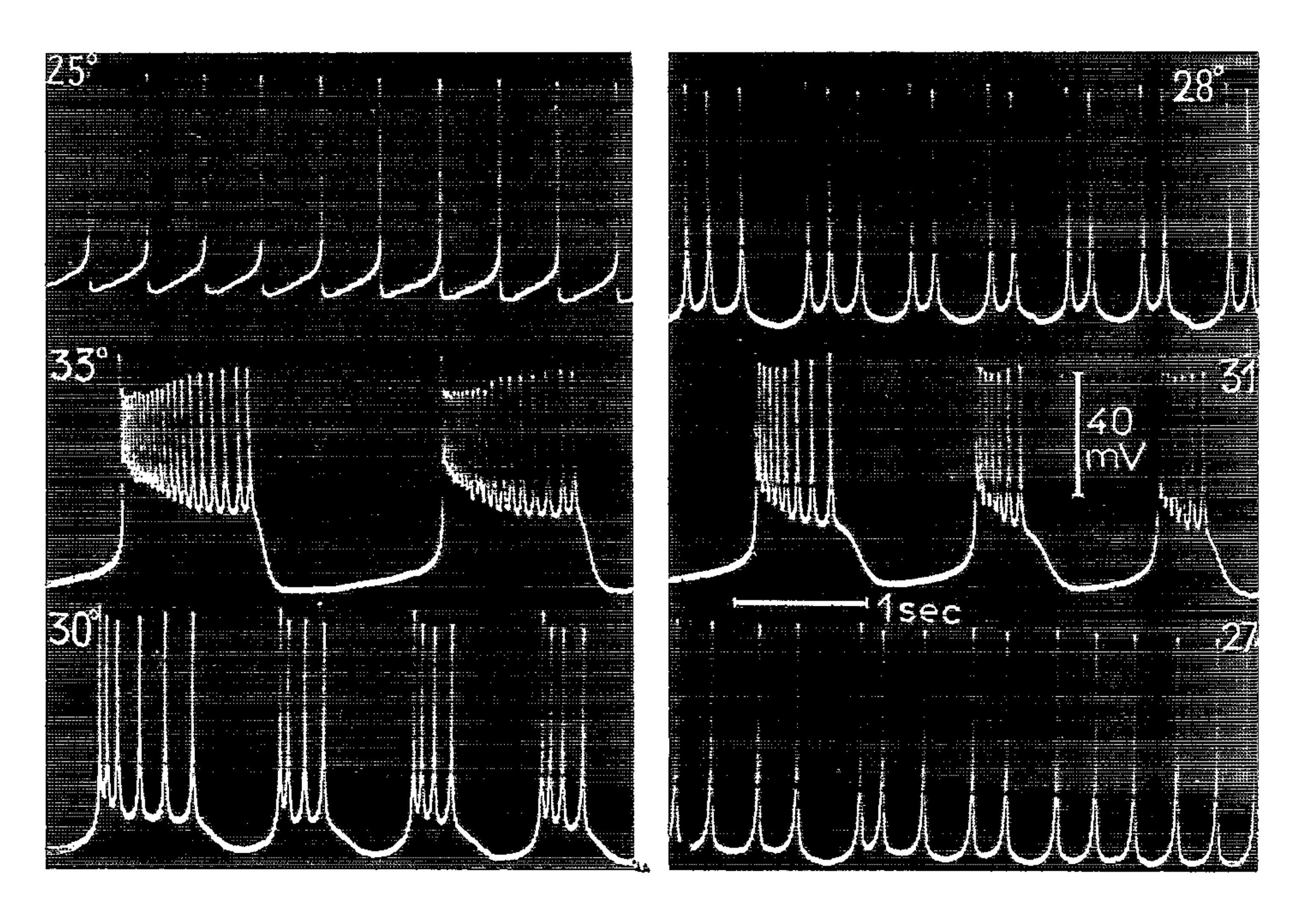


Fig. 1. — Configuration, à différentes températures, de l'activité spontanée d'un soma du type « génital » (*Aplysia californica*). L'activité était enregistrée de façon continue pendant que variait la température. Ici sont reproduites les activités consécutivement à 25, 28, 33, puis 31, 30 et 27°C.

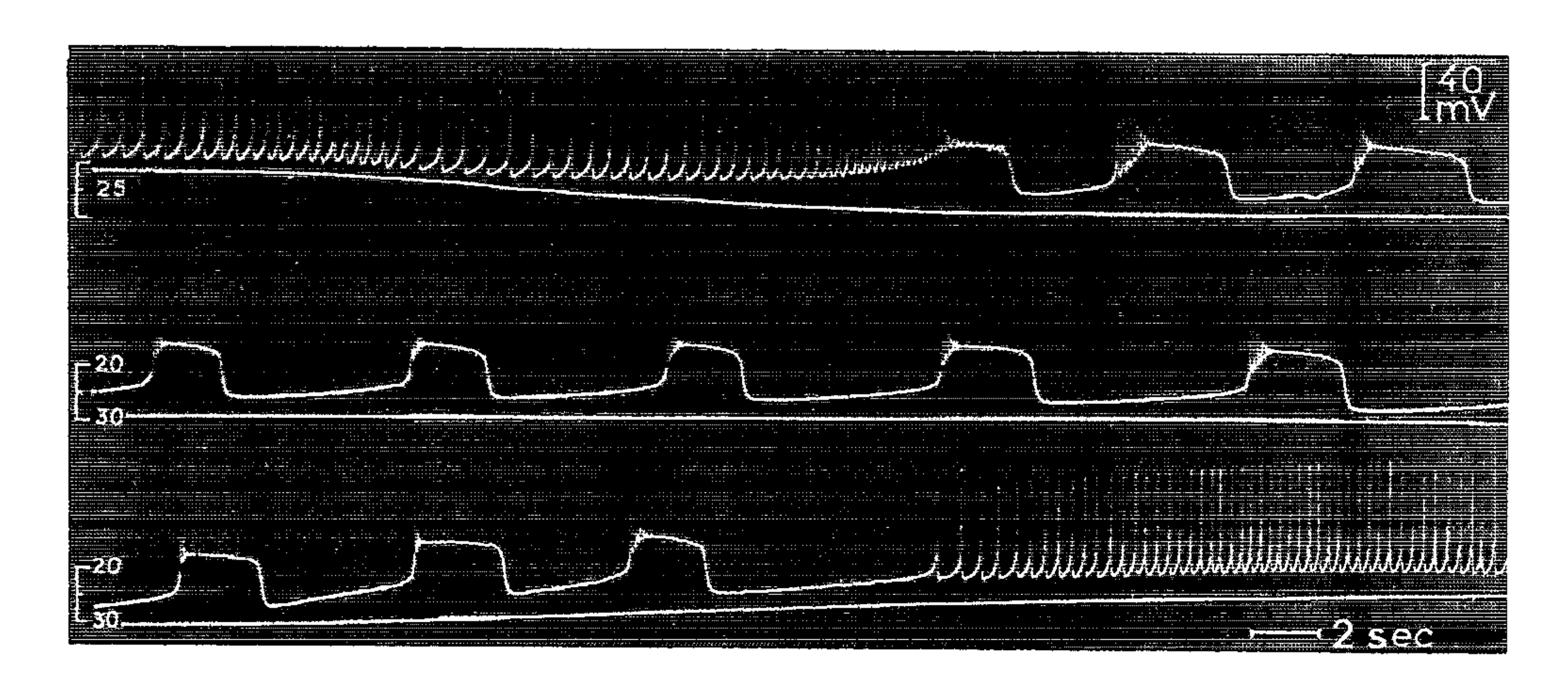


Fig. 2. — Enregistrements continus couplés de l'activité spontanée (tracé supérieur) d'un soma *Gen* d'*Aplysia fasciata* et de la température à laquelle celui-ci était soumis (tracé inférieur). Évolutions de l'activité, lorsque la température croît de 22 à 29° (double tracé supérieur) et décroît de 32 à 23° (double tracé inférieur). Activité entre 29 et 32° (double tracé médian).

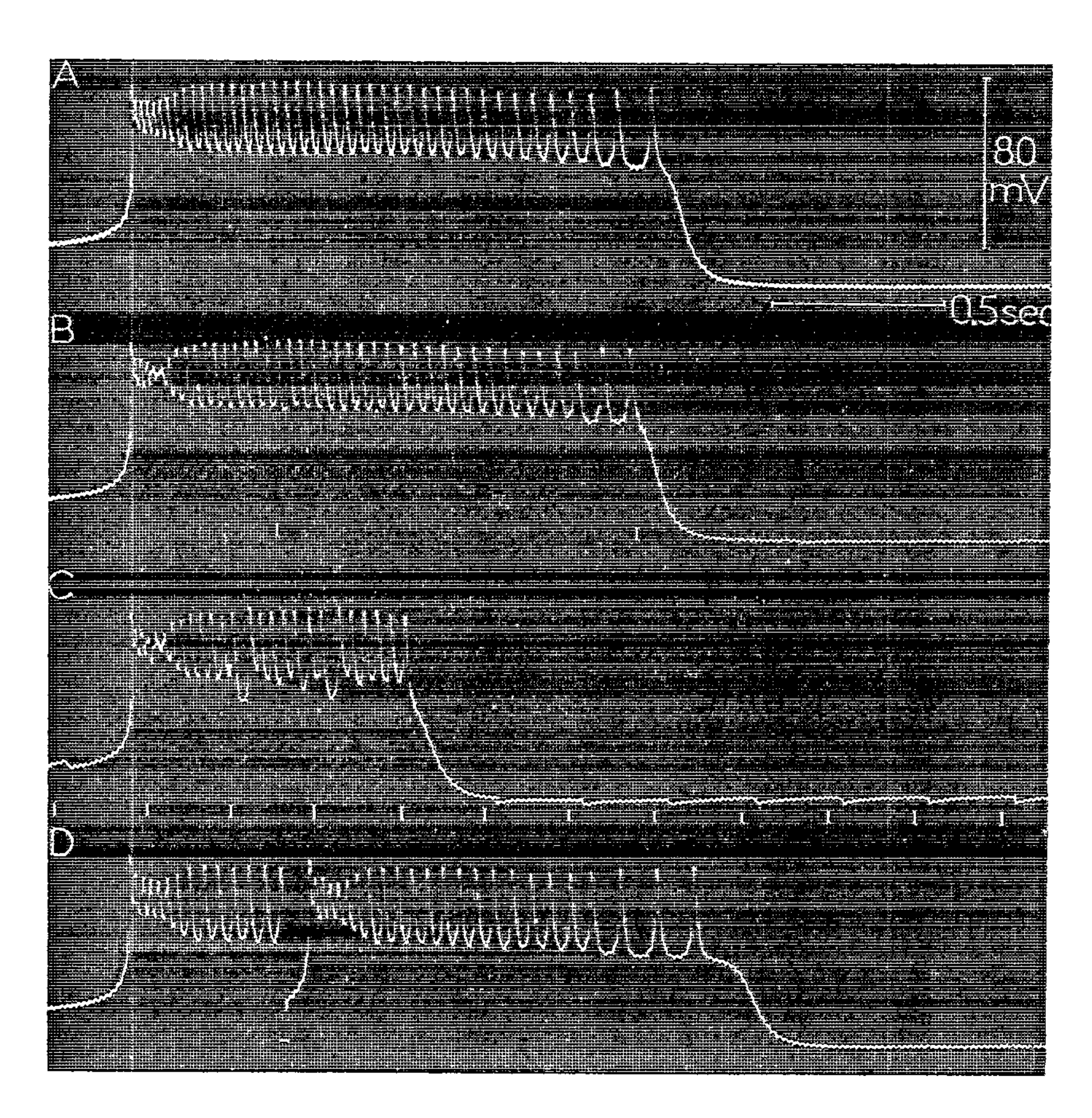


Fig. 3. — Repolarisations transitoires déclenchées par l'intrusion, dans le cours du plateau, de P. P. S. I. ou de brefs courants transmembranaires entrants.

A, décours imperturbé du motif, pointe-plateau-décharge; B, un P. P. S. I. introduit 0,4 s après l'initiation du motif, n'affecte pas le décours de celui-ci; plus tard, un second P. P. S. I. avance la repolarisation de 0,2 s; C, des P. P. S. I. à la fréquence de 5 par seconde sont superposés sur le décours du plateau. Seul le quatrième est apte à déclencher la phase de repolarisation rapide. Comparer au motif témoin imperturbé; D, repolarisation transitoire par un courant appliqué trop tôt sur le plateau.

En B et C, les traits verticaux signalent les temps d'application des stimuli sur la voie nerveuse inhibitrice. En D, le trait horizontal signale le temps de passage du courant transmembranaire. Température : 35°C.

(1) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *J. Physiol.*, Paris, 50, 1958, p. 122.
(2) N. Chalazonitis, *J. Physiol.*, Paris, 53, 1961, p. 289.
(3) N. Chalazonitis, *Internat. Biophysics Congr.*, Stockholm, 1961, p. 246.
(4) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *Arch. Sc. physiol.*, 3, 1949, p. 547.
(5) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *Arch. Sc. physiol.*, 9, 1955, p. 115.
(6) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, 67e *Coll. internat. C. N. R. S.*, Paris, 1955, p. 153.
(7) I. Tasaki et S. Hagiwara, *J. Gen. Physiol.*, 40, 1957, p. 859.
(8) Travail exécuté en partie avec l'aide des subventions PHS-RG B-3337 et AFOSR-EOAR-USAF 61-30.

(*Laboratoire d'Électrobiologie, C. N. R. S., Faculté des Sciences, Lyon.*)

PHYSIOLOGIE PHONATOIRE LARYNGÉE. — *Séparation expérimentale des fonctions cloniques et toniques de la musculature laryngée par la Glottographie électrique dite « respiratoire ».* Note de MM. **Philippe Fabre**, **Raoul Husson** et **Robert Roëlens**, transmise par M. Maurice Fontaine.

La musculature laryngée présente trois fonctions cloniques : deux lentes, assurant respectivement l'ouverture et la fermeture de la glotte pendant la respiration, et une troisième très rapide, assurant le comportement phonatoire rythmé limité aux thyro-aryténoïdiens internes. Elle présente en sus une fonction tonique assurant aux occlusions glottiques une fermeté graduée, indépendante du comportement phonatoire des cordes vocales.

1. A l'aide d'un glottographe électrique à constante de temps bien choisie, il a été possible d'obtenir sur un même tracé oscillographique à la fois les mouvements lents respiratoires de la glotte et les mouvements rapides d'origine phonatoire, parfaitement distincts et bien séparés, ceci en sus d'un enregistrement des sons émis captés par un micro et dirigés sur le second canon d'un oscillographe à double spot [(1), (2), (3), (4)].

2. Durant la respiration (sans phonation), les ouvertures et les fermetures glottiques, réalisées on le sait par un déplacement complexe et important des cartilages aryténoïdes, se manifestent par des mouvements glottographiques de très grande amplitude.

Le mouvement d'ouverture est toujours très rapide, avec une pause inspiratoire de très faible durée.

Le mouvement de fermeture, toujours plus lent, s'effectue avec un décours variable et très labile, et il est suivi d'une pause expiratoire qui peut être très longue (même en l'absence de phonation).

Ces deux fonctions cloniques sont très dissymétriques, et il semble que la fermeture de la glotte en soit la phase fondamentale ou primitive.

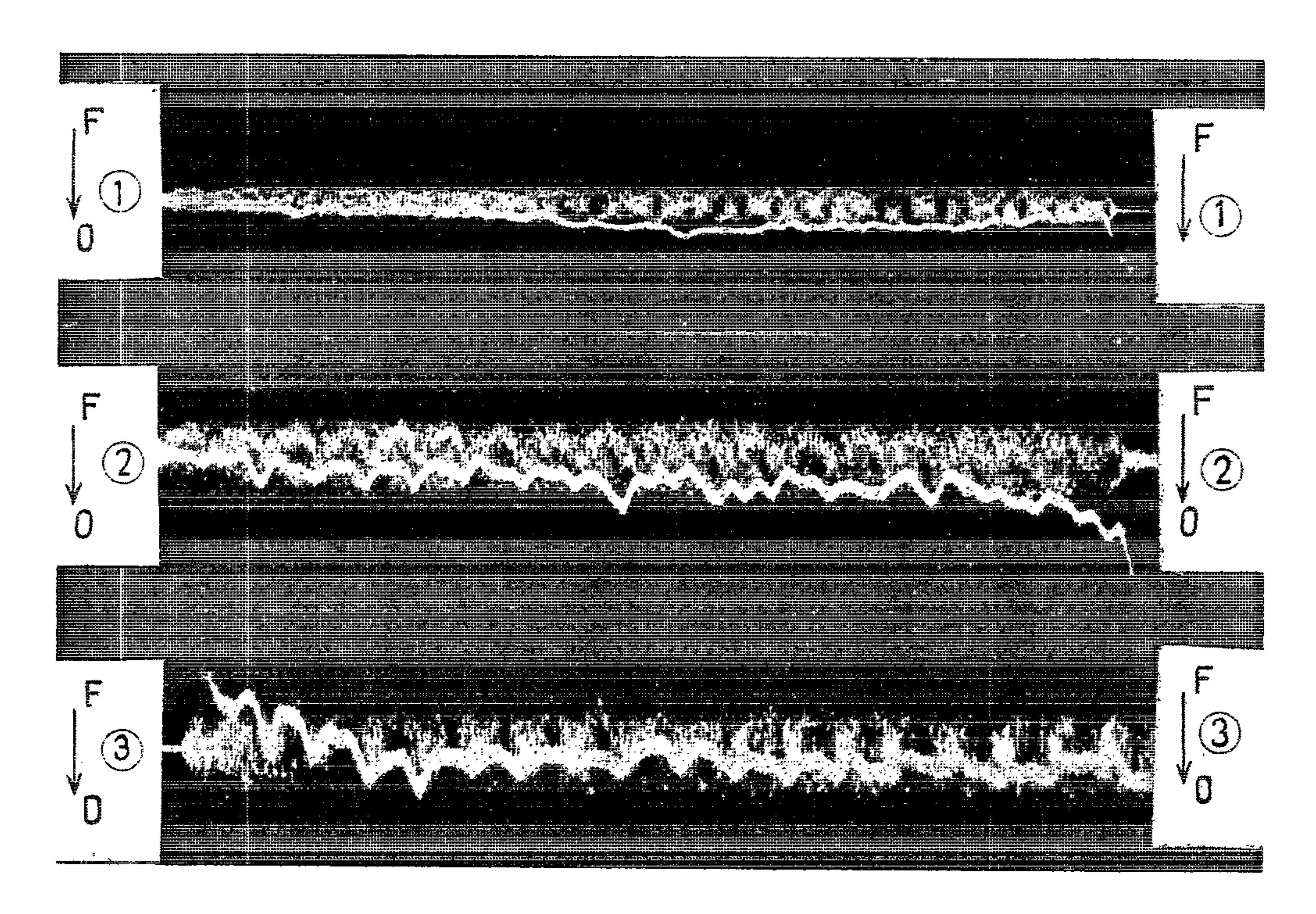
3. Pendant la phonation, on sait que les cordes vocales sont en général accolées (plus ou moins fortement) et que les aryténoïdes demeurent en contact. Les ouvertures glottiques rythmées et rapides ne sont réalisées que par des excursions brèves et rythmées des *conus elasticus* en regard, qui se trouvent décollés à chaque salve d'influx récurrentiels.

La glottographie électrique révèle que ces décollements se greffent à angle vif sur un décours de constriction générale, ce qui prouve qu'ils résultent de la mise en action d'une musculature clonique totalement différente de celle qui assure les mouvements respiratoires de la glotte.

Il arrive que ces mouvements phonatoires cloniques apparaissent un peu avant la fin d'un mouvement de fermeture respiratoire de la glotte, mais ils n'apparaissent jamais au cours d'un mouvement d'ouverture respiratoire de celle-ci (5).

Il semble ainsi que la conjugaison d'une adduction des cordes vocales et d'une expiration soit la forme primitive ontogénique de la préparation à l'apparition de la fonction phonatoire.

4. Le résultat observé le plus remarquable est cependant le suivant : pendant toute la durée d'une phonation *tenue*, les cordes vocales demeurant strictement accolées, on observe souvent des variations périodiques de grande amplitude de la trace oscillographique phonatoire, traduisant des fluctuations du tonus de la musculature laryngée dans son ensemble. Les excursions phonatoires des cordes vocales n'en sont nullement entravées et les glottogrammes phonatoires demeurent inchangés. Ces fluctuations du tonus de constriction, pendant la phonation, sont alors accompagnées de l'apparition d'un « vibrato d'intensité ». Ces faits établissent que la fonction tonique de la musculature laryngée est totalement indépendante de la fonction clonique phonatoire différenciée ci-dessus, et que, au surplus,



Sur chaque cliché, le trait épais qui paraît en surimpression est le décours en fonction du temps du tonus de constriction de la glotte, obtenu au glottographe électrique. La diminution du tonus se marque vers le bas. La trace oscillographique en fines hachures verticales représente les vibrations de la voix captées par un micro.

Les clichés doivent être suivis *de gauche à droite*. La vitesse des déroulements était de 3 cm/s.

Le cliché 1 représente la voyelle « A » émise *pianissimo* sur Ut 3 (259 Hz). L'ondulation du « vibrato d'intensité » y est à peine visible.

Le cliché 2 représente la voyelle « A » émise en voix soutenue (95 dB environ à 1 m de la bouche de face), sur La 2 (218 Hz). L'ondulation du « vibrato d'intensité » y est bien marquée.

Le cliché 3 représente la voyelle « ou » émise en voix soutenue (95 dB environ à 1 m de la bouche de face), sur La 2 (218 Hz). L'ondulation du « vibrato d'intensité » y est nettement plus ample que sur le cliché 2, ce qui provient du caractère « fermé » de la voyelle émise sur le troisième cliché.

elle résulte de l'activité de fibres musculaires nécessairement différentes de celles assurant la fonction clonique phonatoire.

Les enregistrements 1, 2 et 3 reproduits ci-contre montrent, sur un fond constitué par les vibrations de la voix captées par un micro, la trace donnée par un glottographe « respiratoire » qui suit fidèlement la variation du tonus glottique durant tout le temps de l'émission de la voix.

En comparant les tracés 1 et 2, obtenus avec la même voyelle et la même sensibilité glottographique, mais avec des intensités d'émission différentes, on voit que l'amplitude des fluctuations du tonus glottique croît rapidement avec l'intensité de la voix.

En comparant les tracés 2 et 3, obtenus avec la même intensité vocale mais sur des voyelles différentes, on voit que l'*impédance ramenée* sur le larynx par les phénomènes intra-pharyngo-buccaux a accru également ces fluctuations dans une proportion considérable (6).

(1) PH. FABRE, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, nos 3-4, 1957, p. 66.
(2) PH. FABRE, *Ann. d'Oto-Laryng.*, 75, 1958, p. 767-775.
(3) PH. FABRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1386.
(4) PH. FABRE, *Ann. d'Oto-Laryng.*, 78, 1961, p. 814-824.
(5) PH. FABRE, R. ROELENS et R. HUSSON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4354.
(6) R. HUSSON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2034.

BIOCHIMIE GÉNÉTIQUE. — *Le métabolisme de l'acide ribonucléique pendant l'adaptation respiratoire de la levure.* Note de MM. **Hiroshi Fukuhara** et **Ken Shortman**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La biosynthèse des enzymes respiratoires et des structures mitochondriales, chez la levure, peut être induite par l'oxygène en l'absence de croissance. Ce phénomène, appelé l'adaptation respiratoire [1], peut être considéré comme un modèle relativement simple de différenciation cellulaire. Nous avons étudié le métabolisme de l'acide ribonucléique pendant le développement du système respiratoire mitochondrial de la levure.

Chantrenne [2] a déjà montré que, pendant l'adaptation respiratoire, le taux de l'incorporation des précurseurs radioactifs dans le RNA global est un peu augmenté. D'autre part, Kitazumé et coll. [3] ont trouvé récemment que la levure incubée dans un tampon glucosé incorpore rapidement le ^{32}P-phosphate dans une fraction de RNA qui a une composition en bases nettement différente du RNA global de la levure.

Nos expériences sont conduites de la manière suivante : la levure (*Saccharomyces cerevisiæ*, souche Yeast Foam, « grande »), cultivée en anaérobiose, est lavée puis incubée pendant 2 h en anaérobiose en tampon glucosé à 0,2 M. Durant cette étape, les ajustements métaboliques corrélatifs au transfert « décroissant » d'un milieu riche dans un milieu excessivement pauvre [4] ont déjà eu lieu, tandis que l'adaptation respiratoire n'a pas encore commencé. Celle-ci est déclenchée par barbotage d'air; on fait incorporer pendant 10 mn l'uracile-^{14}C, ajoutée à des moments différents à une partie aliquote de la suspension cellulaire. Le RNA global est ensuite extrait et sa radioactivité spécifique déterminée. On voit, dans la figure 1, que l'oxygène accroît très considérablement le taux d'incorporation, que le maximum du taux se trouve à 30 mn environ après le début de l'induction et qu'ensuite il baisse progressivement. Dans la suspension témoin, maintenue en anaérobiose, le taux d'incorporation reste invariablement très bas. La comparaison de la figure 1 *a* avec la figure 1 *b* suggère un paralllélisme entre le taux d'incorporation de l'uracile et la vitesse de synthèse de l'ensemble des protéines respiratoires.

Des expériences sur l'action du KCN et sur l'adaptation du mutant « petite colonie » incapable de respirer montrent que l'augmentation de l'incorporation de l'uracile sous l'effet de l'oxygène n'est pas due à la respiration elle-même.

Nous avons déterminé la composition en bases du RNA formé. On voit, dans le tableau I, qu'après 2 mn d'incorporation du ^{32}P-phosphate pendant l'adaptation, la composition en bases du RNA formé est proche de celle du DNA de la levure, sauf que la teneur en uracile par rapport à l'adénine est étonnamment faible [Gross et Mitchison ont trouvé récem-

ment une faible teneur en uracile dans une fraction de RNA de *Schizosaccharomyces* ([4])]. Dans le système témoin non induit, on trouve une incorporation beaucoup plus faible (*fig.* 1 *a*). Lorsque le ^{32}P est déplacé par une longue exposition au ^{31}P en excès, la composition en bases du RNA se rapproche, dans le système induit, de celle du RNA global, tandis qu'elle en reste très différente dans le cas non induit (tableau I).

TABLEAU I.

Composition en bases du RNA formé pendant l'induction des enzymes respiratoires de la levure.

	(Moles %). A.	U(T).	G.	C.	$\frac{G}{A}$.	$\frac{U}{A}$.	G + C (%).
DNA global de la levure (*)	31,4	32,7	18,6	17,3	0,59	1,04	36
RNA global de la levure (**)	25,3 ± 1,0	26,3 ± 0,8	28,5 ± 0,9	19,9 ± 0,8	1,13	1,04	49
RNA formé pendant l'induction (***) :							
^{32}P pendant 2 mn	34,8	24,6	21,5	19,1	0,62	0,71	41
^{32}P » 5 mn	31,9	26,1	22,3	19,7	0,70	0,82	42
^{32}P » 10 mn	28,0	27,8	26,1	18,1	0,93	0,99	44
^{32}P pendant 5 mn puis ^{31}P pendant 60 mn	26,0	27,1	25,5	21,4	0,98	1,04	47
RNA formé en l'absence d'induction (***) :							
^{32}P pendant 5 mn puis ^{31}P pendant 60 mn	34,2	21,8	20,7	23,2	0,61	0,64	44

(*) Moyenne des résultats de E. VISCHER et al., *J. Biol. Chem.*, 177, 1949, p. 429; S. ZAMENHOF et E. CHARGAFF, *Ibid.*, 187, 1950, p. 1. (**) Moyenne de 12 déterminations indépendantes sur la levure cultivée en anaérobiose, ± l'erreur standard de moyenne. (***) ^{32}P-phosphate (10^{-5} M) a été ajouté pendant la durée indiquée, 30 mn après le début de l'induction; ^{31}P-phosphate a été ajouté à la concentration finale de 10^{-1} M.

La distribution de taille du RNA radioactif a été mesurée par la vitesse de sédimentation dans un gradient de saccharose. On voit dans la figure 2 *a* que la distribution de cet RNA est très différente de celle du RNA ribosomal (pics 1 et 2) ou du RNA de transfert (pic 3). Une grande partie de la radioactivité se situe dans la région 10-22 S, mais le RNA radioactif est extrêmement hétérogène. Lorsque l'uracile-^{14}C incorporée est déplacée par l'uracile-^{12}C, on trouve que la distribution de taille du RNA radioactif se superpose à celle du RNA global. Ce résultat est en parfait accord avec celui mentionné plus haut sur l'évolution de la composition en bases.

La levure qui édifie les structures et les enzymes mitochondriales forme en même temps une classe de RNA clairement définie par sa composition chimique et sa taille moléculaire. Les caractéristiques biochimiques de cet RNA rappellent à plusieurs égards celles d'une classe de RNA étudiée chez les bactéries dont le rôle de vecteur de l'information génétique pour

la synthèse des protéines a été postulé (5). L'absence de croissance et de synthèse nette de RNA pendant l'adaptation respiratoire devrait permettre une analyse plus poussée de cette classe de RNA (6).

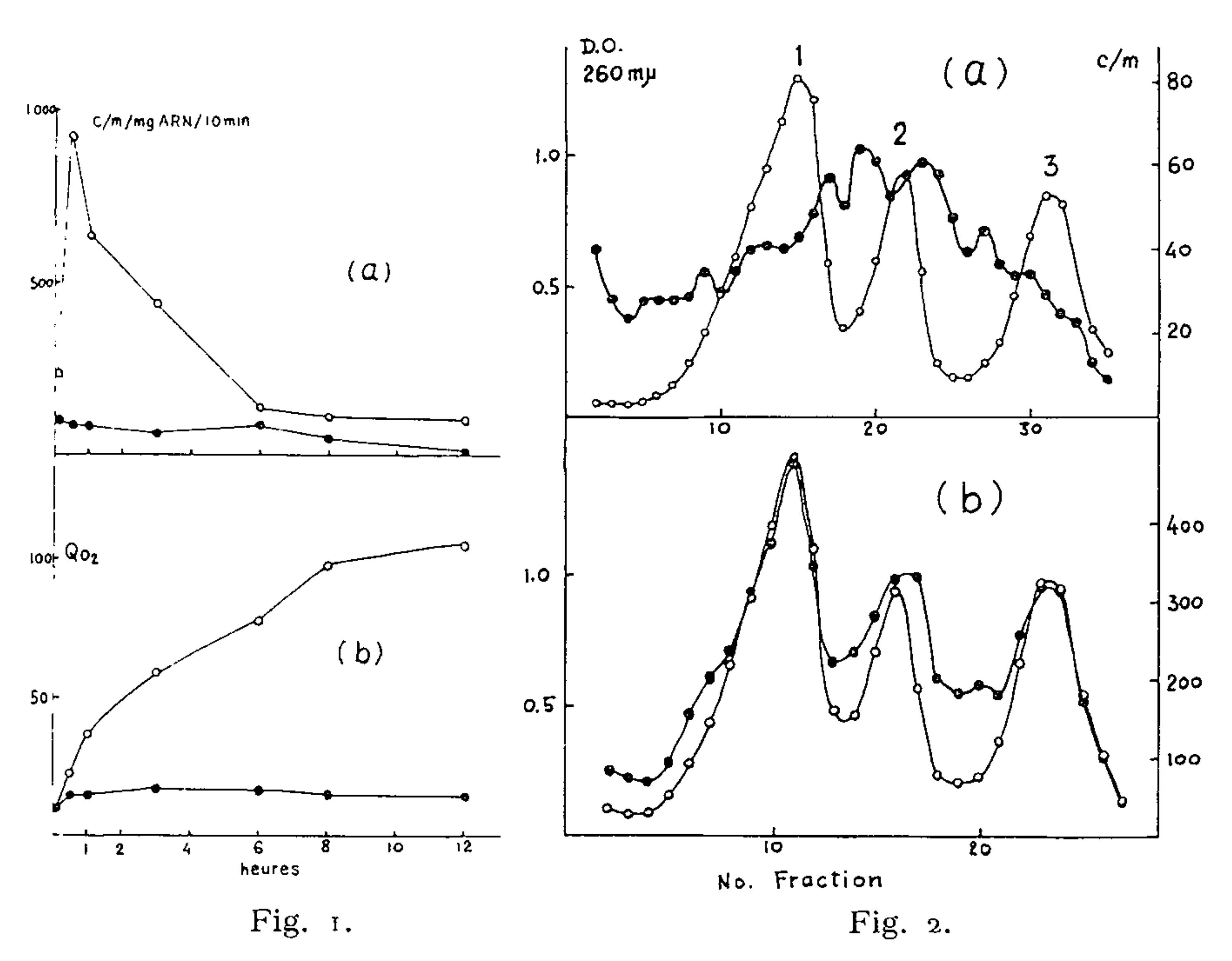


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Taux d'incorporation de l'uracile-^{14}C dans le RNA en fonction de l'adaptation respiratoire.
L'adaptation respiratoire a été suivie par le Q_{O_2} (μl O_2 consommé/mg poids sec/h).
Cercles clairs : induit par O_2; cercles pleins : témoin sous l'azote.

Fig. 2. — Sédimentation du RNA formé pendant l'adaptation dans le gradient de sacharose. Après 30 mn d'adaptation, l'uracile-^{14}C a été ajoutée. Les cellules ont été broyées, traitées avec le perfluorooctanoate, et le RNA a été extrait au phénol. Le RNA purifié a été centrifugé dans un gradient de saccharose 4-20 % pendant 14 h à 53 000 g. Après centrifugation, le fond du tube a été percé et des fractions de 10 gouttes ont été collectées et analysées. (*a*) l'uracile-^{14}C 5.10^{-4} M a été ajoutée pendant 2 mn; (*b*) après le même marquage, l'incubation a été prolongée pendant 60 mn en présence d'uracile-^{12}C 10^{-2} M. Cercles clairs : densité optique à 260 mμ; cercles pleins : radioactivité.

(1) P. P. Slonimski, Rapports 3e *Congr. Inter. Biochimie*, Bruxelles, 1955, p. 242.
(2) H. Chantrenne, *Arch. Biochem. Biophys.*, 65, 1956, p. 414.
(3) Y. Kitazumé, M. Yças et W. S. Vincent, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 48, 1962, p. 265.
(4) P. R. Gross et J. M. Mitchison, *Nature*, 195, 1962, p. 305.
(5) F. Jacob et J. Monod, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 318.
(6) Ce travail a bénéficié de l'aide de la Fondation Rockefeller.

(*Laboratoire de Génétique physiologique du C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

HISTOCHIMIE. — *Action de l'hormone gonadotrope choriale sur quelques activités enzymatiques testiculaires chez le Rat.* Note (*) de Mlle **Lucie Arvy**, présentée par M. Robert Courrier.

Un traitement de rats nouveau-nés par de l'hormone gonadotrope choriale, capable de susciter une stéroïdogenèse suffisante pour faire sextupler le poids des glandes sexuelles accessoires, s'accompagne d'une augmentation énorme des activités stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénasique, acétylnaphtolestérasique, β-glucuronidasique, sulfatasique et 5-nucléotidasique histochimiquement décelables dans le testicule.

L'action excitante de l'hormone gonadotrope choriale sur la croissance des gonades, de l'utérus et des glandes sexuelles accessoires est bien connue; l'augmentation de poids des vésicules séminales et de la prostate des jeunes rats hypophysectomisés est couramment utilisée par les cliniciens pour l'évaluation de la teneur en hormones gonadotropes du sang, de l'urine et du placenta [(1) à (5)]; la kératinisation vaginale de la Ratte impubère, la lutéinisation des ovaires des jeunes rattes (de 30 à 50 g) sont actuellement préférées par certains chercheurs (6); cependant la

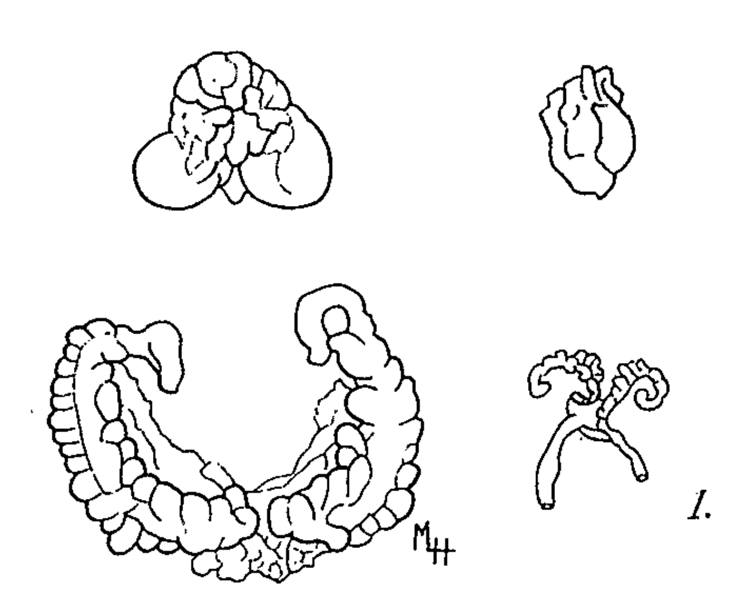


Fig. 1. — *A gauche*, prostate ventrale et vésicules séminales d'un rat traité par l'hormone gonadotrope choriale; *à droite*, les mêmes organes chez un frère du précédent, non traité.

réaction du tissu testiculaire aux hormones choriales n'a fait l'objet que de rares recherches [(7) à (10)]; Wakeling (7) a observé que de fortes doses d'hormone gonadotrope sérique provoquent la différentiation des spermatides chez de jeunes rats, alors que de faibles doses de la même hormone en sont incapables, de même que des doses variées d'hormone gonadotrope choriale ou d'androgènes. Samuels et Helmreich (8) ont vu augmenter considérablement l'activité stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénasique des testicules des rats hypophysectomisés traités par 100 U. I. d'hormone gonadotrope choriale par jour; quatre jours de traitement suffisent pour que l'activité enzymatique du testicule du rat hypophysectomisé excède celle du testicule normal, cependant l'hormone gonadotrope choriale n'a aucune action directe sur le système enzymatique : des coupes de testicule de rat (ou

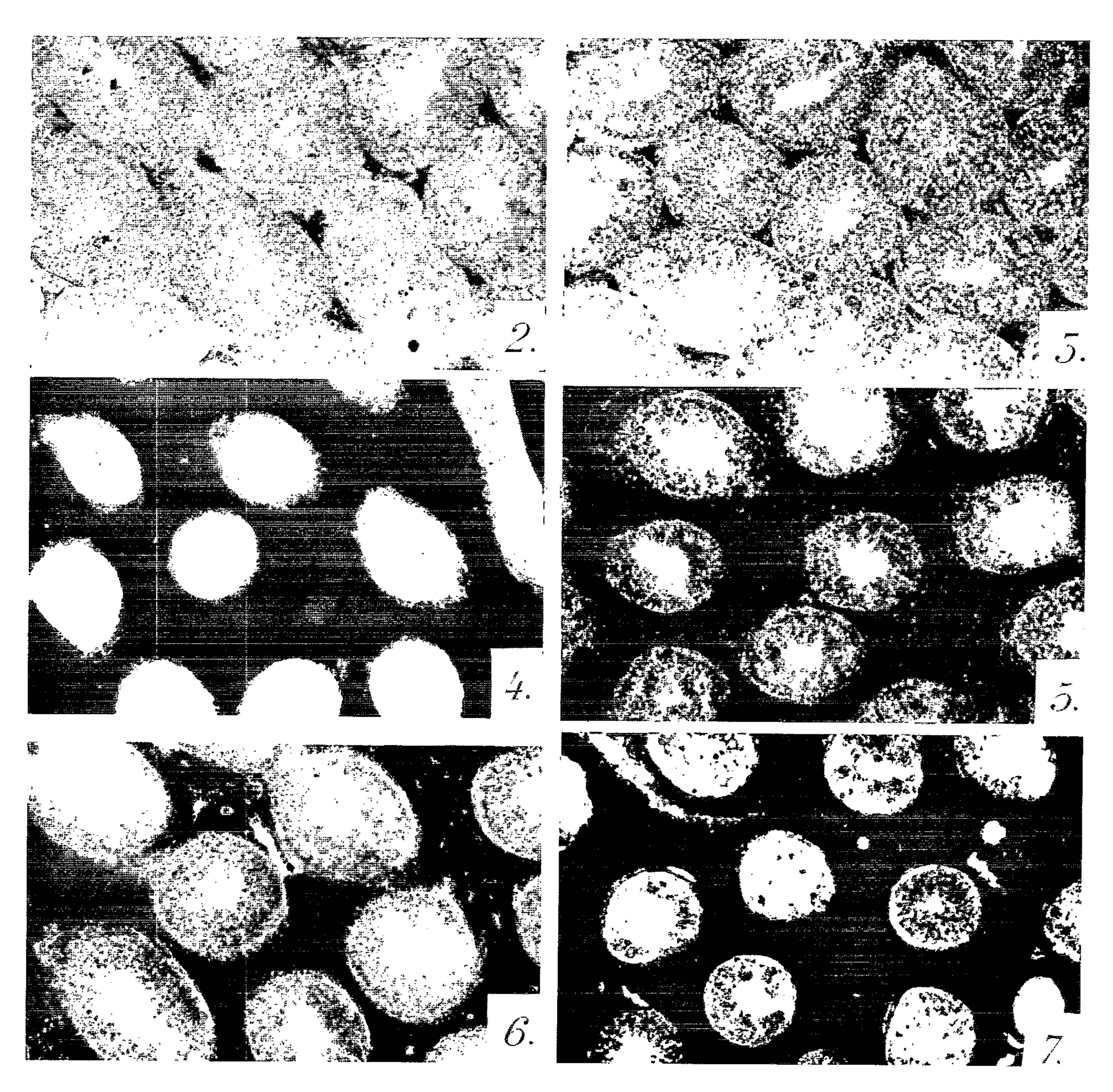


Fig. 2 à 7. — Testicules de rats âgés de 33 jours. 2 et 3, rats normaux : 2, activité stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénasique; 3, activité sulfatasique. 4, 5, 6, 7, activités enzymatiques testiculaires après injection d'hormone gonadrope choriale : 4, activité stéroïdo-3-β-ol-déshydrogénasique; 5, activité sulfatasique; 6, activité β-glucuronidasique; 7, activité 5-nucléo-tidasique.

des homogénéisats de testicules de rats hypophysectomisés) mises en contact avec de l'hormone gonadotrope choriale conservent la même activité stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénasique biochimiquement décelable. Les recherches de Johnson (7) prouvent qu'un traitement par l'hormone gonadotrope choriale permet d'obtenir des animaux immunologiquement tolérants et physiologiquement réfractaires aux hormones gonadotropes; sous l'effet de l'hormone gonadotrope choriale l'excrétion d'androgènes est maximale en même temps que l'accroissement de l'interstitielle testiculaire, c'est-à-dire vers le 15e jour qui suit le début du traitement.

J'ai visé à obtenir une hypertrophie et un hyperfonctionnement de l'interstitielle testiculaire, afin d'étudier commodément les activités enzymatiques histochimiquement décelables liées à la biosynthèse des stéroïdes testiculaires; l'injection de 30 U. I. d'hormone gonadotrope choriale, faite chaque jour dès le jour de la naissance et jusqu'au 33e jour de la vie, m'a permis d'obtenir un arrêt relatif du développement des tubes séminifères et un accroissement énorme du tissu leydigien; toutes choses étant égales, les tubules séminifères des rats témoins sont d'un tiers plus importants que ceux des rats traités, tandis que le tissu leydigien de ces derniers est environ huit fois plus important que celui des rats témoins, comme le schématise le tableau ci-dessous :

Poids relatifs des tubules séminifères et du tissu leydigien.

	Tubules.	Tissu leydigien.	Conjonctif.
Rat témoin	268 mg	22 mg	40 mg
Rat traité	160 »	170 »	Inappréciable

Chez le Rat normal les cellules de Leydig sont le plus souvent groupées par paquets de quelques cellules dans les espaces courbes compris entre les tubules séminifères, de sorte qu'elles apparaissent sur les coupes de testicule sous forme de triangles curvilignes; le tissu interstitiel en dehors de ces espaces est dépourvu de cellules de Leydig. Les activités enzymatiques recherchées ici sont concentrées au niveau du tissu leydigien; le tissu conjonctif et les basales des tubules séminifères sont dépourvus d'activité enzymatique histochimiquement décelables.

L'injection d'hormone gonadotrope choriale provoque une activité stéroïdogène énorme dans le tissu testiculaire puisque le poids de l'ensemble prostate et vésicules séminales qui est de 0,250 g chez les rats témoins est de 1,500 g chez les rats traités; les tailles des prostates ventrales et des vésicules séminales (*fig.* 1) sont également beaucoup plus grandes que celles d'un rat adulte.

L'activité acétylnaphtolestérasique histochimiquement décelable est accrue au prorata de l'accroissement du tissu leydigien; il en est de même des activités 5-nucléotidasique, stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénasique, sulfatasique et β-glucuronidasique. Après la mise en évidence de l'activité

5-nucléotidasique, le contenu des tubes séminifères apparaît plus pauvre en enzyme chez les rats traités par l'hormone gonadotrope que chez leurs témoins, car les stades de la lignée séminale en fin de spermatogenèse, riches en enzyme, sont beaucoup plus nombreux dans les tubes séminifères des rats témoins que chez les rats traités. L'activité β-glucuronidasique, faible dans le tissu leydigien des rats normaux est très forte dans le tissu leydigien des rats traités; les activités β-glucuronidasique et sulfatasique de la lignée spermatique sont indubitablement plus fortes chez les rats traités que chez les rats témoins (*fig.* 2 à 7).

En conclusion, un traitement par l'hormone gonadotrope choriale est capable de modifier profondément les activités enzymatiques histochimiquement décelables dans le testicule du rat, qu'il s'agisse d'acétylnaphtolestérase, de stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénase, de sulfatase, de β-glucuronidase ou de 5-nucléotidase, dans le tissu interstitiel ou de β-glucuronidase et de sulfatase dans le contenu des tubes spermatiques.

(*) Séance du 17 septembre 1962.

(1) R. M. WATTS et F. L. ADAIR, *Amer. J. Obstet. Gyn.*, 46, 1943, p. 183.
(2) J. A. LORAINE, *J. Endoc.*, 6, 1950, p. 319 et in *Hormones in blood*, Acad. Press., New York, 1961, p. 285.
(3) E. DICZFALUSKY, *Acta endoc.*, 17, 1954, p. 58.
(4) J. W. MC ARTHUR et J. WORCESTER, in *Human pituitary gonadotropins*, Thomas, Springfield, 1961, p. 159-161.
(5) J. W. MC ARTHUR et J. ANTONIADES, p. 201-209.
(6) E. DICZFALUSY in *Human pituitary gonadotropins*, Thomas, Springfield, 1961, p. 53-64.
(7) A. WAKELING, *J. Endoc.*, 19, 1959, p. 263-273.
(8) L. T. SAMUELS et M. L. HELMREICH, *Endoc.*, 58, 1956, p. 435-442.
(9) D. C. JOHNSON, *Gen. comp. Endoc.*, suppl. 1 1962, p. 22-35.
(10) M. NIEMI, M. HÄRKÖNEN et A. KOKKO, *J. Histochem. Cytochem*, 10, 1962, p. 186-193.

(*Laboratoire de Physiologie du C.N.R.Z., Jouy-en-Josas, Seine et-Oise.*)

SÉROLOGIE. — *La suppression de la cytolyse tuberculinique.* Note (*) de M. **Gontran Gillissen**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une lyse de globules blancs lavés provenant de cobayes sensibilisés au BK se produit en présence de la tuberculine. Par un traitement histaminopexique préalable des cobayes avec un complexe d'histamine et de globuline cet effet est supprimé.

L'allergie retardée du type tuberculinique se transfert passivement par les globules blancs d'un organisme sensibilisé (1) et non pas par des anticorps humoraux. Ces globules blancs sensibilisés subissent une lyse après avoir été mis en contact avec l'antigène (2). Cet effet est précédé par un changement morphologique des cellules [(3), (4), (5)]. Puisque, à la suite d'une réaction antigène-anticorps, on observe une libération d'histamine (6), il était intéressant de noter que les globules blancs normaux subissent une lyse en présence de l'histamine. Ceux qui proviennent d'un organisme sensibilisé au BK sont lysés *in vitro* en présence de la tuberculine, réaction qui est supprimée par une préparation qui a pour effet d'inactiver l'histamine (7). Partant de ces résultats on s'est demandé s'il était possible que la réaction tuberculinique des globules blancs provenant de cobayes sensibilisés au BK puissent être influencée à la suite d'un traitement des animaux par un complexe d'histamine et de globulines selon Parrot et coll. [(8), (9)] en vue d'augmenter le pouvoir histaminopexique.

Technique. — 1° La sensibilisation des cobayes de 300 à 350 g se faisait par injection sous-cutanée de 20 mg de BK-H 37-Rv autoclavés, suspendus dans 1 ml d'huile de paraffine. Dix jours après, les cobayes ont été saignés. Après avoir défibriné le sang, la totalité des cellules a été trois fois lavée au tampon de Mayer (10) et suspendue de nouveau dans le volume initial du sang.

2° Six jours avant la saignée, les cobayes ont reçu par voie sous-cutanée soit 1 ml d'un complexe d'histamine (0,045 μg du dicl.) et de globulines humaines (6 mg) soit la globuline seulement. Les cobayes témoins non sensibilisés ont été traités de la même façon.

3° Les essais de cytolyse se faisaient en mélangeant 0,4 ml d'une suspension de cellules avec 0,1 ml de la tuberculine de Koch à 2 000 UT/ml. La concentration en globules blancs a été déterminée en comptant immédiatement après le mélange et après 2 h d'incubation à 37°C. Pendant l'incubation les tubes ont été légèrement agités. Le changement de la concentration est exprimé en pour-cent en prenant chaque fois comme valeur la moyenne de cinq numérations.

Résultats. — Le tableau montre qu'en accord avec des observations d'autres auteurs les limites d'un changement normal sont au maximum de 10 %.

La cytolyse en présence de la tuberculine en pourcentage.

Traitement préalable des cobayes.	Cobayes non sensibilisés.			Cobayes sensibilisés.		
Sans traitement	±0	−9,9	+1	−29	−31	−29
	−2	+2	−	−21	−	−
Globuline	−2	−	−	−19	−	−
Histamine + globuline	−5	−	−	−1	+2	−2

Un traitement préalable des cobayes sensibilisés au BK avec le complexe d'histamine + globuline supprime la lyse des globules blancs lavés en présence de l'antigène (haptène). La globuline seule n'a pas d'influence significative. Ces résultats sont intéressants en raison notamment du fait généralement admis que l'histamine ne joue pas un rôle dans l'allergie tuberculinique et que le traitement des cobayes sensibilisés avec le complexe d'histamine + globuline ne donne pas une suppression nette de la réaction dermique à la tuberculine (11).

(*) Séance du 17 septembre 1962.

(1) M. W. Chase, *Proc. Soc. exp. Biol.*, New York, 59, 1945, p. 134.
(2) C. B. Favour, *Proc. Soc. exp. Biol.*, New York, 65, 1947, p. 269.
(3) R. Keller et J. Beeger, *Med. exp.*, 4, 1961, p. 51.
(4) S. Witte, *Beitr. Klin. T. B. K.*, 104, 1950, p. 252.
(5) E. J. Gangarosa, J. T. Inglefield, C. G. A. Thomas et H. R. Morgan, *J. exp. Med.*, 102, 1955, p. 425.
(6) H. O. Schild, *Ciba Foundation Symp. on Histamine*, Churchill Ltd., London, 1956, p. 139.
(7) G. Gillissen, *Nature*, Londres (sous presse).
(8) J. L. Parrot, *IIIe Congrès international d'Allergologie*, Paris, 19-26 octobre 1958, p. 411.
(9) J. L. Parrot, C. Laborde et M. Mordelet-Dambrine, *J. Physiol.*, Paris, 50, 1958, p. 435.
(10) M. M. Mayer, C. C. Croft et M. M. Gray, *J. exp. Med.*, 88, 1948, p. 427.
(11) G. Gillissen, *Allergie et Asthme*, 7, 1961, p. 97.

ÉPIDÉMIOLOGIE. — *Les poissons sont témoins d'affections dues à* R. burneti *évoluant sur des hommes ou des animaux.* Note (*)
de MM. **Paul Giroud, Marcel Capponi** et Mme **Nicole Dumas**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les contaminations ou les réactions sérologiques peuvent être provoquées par le contact ou l'ingestion de produits infectés de rickettsies pathogènes. La résistance toute particulière d'un de ces agents *R. burneti* explique ses possibilités de diffusion. Nous apportons la preuve que les poissons peuvent être les témoins de ces affections.

En 1948, l'un de nous étudiait sérologiquement avec G. Ciaccio des poissons après inoculation expérimentale de rickettsies vivantes. *R. prowazeki* et *R. mooseri* provoquaient du 8e au 70e jour des anticorps agglutinants dans le sérum de poissons d'eau douce primoinoculés et sans que ceux-ci présentent de symptômes apparents (1). Cependant, le passage sur cobaye des organes de ces poissons était positif. Les animaux faisaient des maladies fébriles, des anticorps agglutinants et étaient immuns à l'épreuve.

Il s'agissait donc bien d'anticorps provoqués par l'évolution d'une infection chez les poissons, puisque l'injection chez d'autres poissons d'un antigène tué par le formol ne donnait que des réactions sérologiques minimes et transitoires.

A la suite de ces constatations expérimentales, nous avons voulu nous rendre compte de leur comportement dans la nature.

C. B. Philip ayant attribué à *Neorickettsia helminthœca* une maladie transmise par un parasite du saumon, et cet agent transmis étant pour nous du groupe psittacose, nous avons cherché des anticorps de ce groupe chez le Saumon des côtes françaises à partir des prélèvements que nous devions au Professeur Fontaine. Nous n'avons eu de réactions positives ni sur le groupe de la psittacose vraie, ni sur les agents néo-rickettsiens ou sur *R. burneti*, l'un des plus résistants des agents pathogènes du groupe des rickettsies.

Par contre, avec J. Jadin, en Afrique centrale, nous avions pu voir des réactions sérologiques positives sur *Tilapia nilotica* et *Barbus altialanis* et isoler des souches à partir des parasites intestinaux de ces poissons prélevés dans le lac Kivu près d'un abattoir où les bovins étaient sacrifiés. Le sérum des bovins de cette région présentait aussi le même type d'anticorps néo-rickettsiens (2).

Au cours d'une enquête sérologique en 1959, dans un élevage de truites de Seine-Maritime où sévissait une maladie d'allure épizootique sur alevins et truitelles, nous avons pu constater qu'un géniteur femelle était positif ++

à 1/20 et négatif à 1/40 vis-à-vis de *R. burneti* (obs. 20.573). Au début de leur vie, les truitelles étaient pendant un mois nourries avec de la rate congelée de bovins venant d'Argentine, puis, avec du poisson de mer et du foie de bovin local.

Par ailleurs, des truites sauvages venant du Beauvaisis étaient négatives (obs. 20.690-20.691), mais les mêmes Services vétérinaires de Rouen nous adressèrent dans la suite des sérums de truites reproductrices venant d'une pisciculture où l'état sanitaire était déficient (obs. 20.780 à 782). Deux sur trois sont positifs + à 1/20 et + à 1/40 vis-à-vis de *R. burneti*.

Une truite d'engraissement, un géniteur femelle (obs. 20.779) venant d'une pisciculture non infectée, ainsi qu'une truite de rivière (fario, obs. 20.783) sont complètement négatives. Il en est de même d'une truite provenant d'une pisciculture saine (obs. 20.802).

Nous n'avions encore jamais eu connaissance de cas cliniques humains de fièvre Q survenant dans des habitats proches d'élevage de poissons nourris avec de la viande crue ou avec des abats. La manipulation de ces viandes éventuellement infectées pourrait contaminer les hommes, provoquer une maladie ou des anticorps chez les poissons après ingestion.

Cependant, grâce au Professeur Robert Debré nous avons été amenés à examiner le sérum d'une fillette du Service du Professeur Lelong, malade des Docteurs Chaon et Villebœuf. Agée de 2 ans et demi, elle présentait un syndrome fébrile à rechute, s'accompagnant de douleurs articulaires et d'une éruption maculeuse. A l'acmé, on a constaté une polynucléose à 60 000. Le prélèvement sérologique tardif est positif sur *R. burneti* ++ à 1/20 et ± à 1/160, tandis que tous les autres examens sont négatifs. Il s'agissait indubitablement d'une infection à *R. burneti*, confirmée du reste par l'action de la tétracycline.

Un mois après, une sœur de 4 ans fait aussi une fièvre à 38-40° pendant 4 jours, avec toux, mais sans symptômes pulmonaires. Le sérum prélevé peu de temps après la maladie est + à 1/20 et ± à 1/40 vis-à-vis de *R. burneti*.

Au printemps de l'année précédente, une autre sœur a présenté aussi une fièvre à rechute dont l'étiologie n'avait pas été précisée. Le sérum de cet enfant, examiné un an après l'épisode fébrile, est positif ± à 1/20, 1/40, 1/80 sur *R. burneti*.

Les trois enfants se sont comportés de même, deux ont fait une maladie à rechute, du fait de l'absence de traitement, et la dernière a présenté une seule poussée qui elle, fut traitée. Sérologiquement, elles réagissent toutes en microagglutination vis-à-vis de l'antigène *R. burneti* et sont négatives vis-à-vis des autres antigènes rickettsiens et de l'antigène néorickettsien Q 18. La présence de l'antigène néorickettsien et de l'antigène *R. burneti* avait déjà été mise en évidence par nous dans cette région sur des animaux.

Nous avons donc pu au cours d'affections apparentes constater des tests sérologiques positifs.

Les parents de ces fillettes qui n'ont présenté aucune affection fébrile ont, cependant, des réactions anormales, à peu près aux mêmes taux que leurs enfants, démontrant ainsi leur prémunition vis-à-vis de l'antigène *R. burneti* et, de ce fait, leur contact avec cet antigène.

Nous avions pu voir aussi, il y a quelques années, l'importance de la nourriture constituée par des abats importés dans la contamination de chiens de race, sans aucun contact avec des animaux suspects, et de l'animalier qui s'occupait d'eux. Nous en avons donné la preuve sérologique par des examens successifs. Dans ce cas, c'est la maladie de l'animalier qui nous avait amenés à examiner sérologiquement des chiens qui n'avaient jamais présenté de symptômes.

Connaissant déjà le comportement des truites vis-à-vis de *R. burneti*, nous avons examiné sérologiquement quelques poissons de cet élevage, âgés de 1 à 3 ans, et qui pour certaines périodes avaient été nourris de viande d'équarissage.

La contamination des truites fut prouvée sérologiquement. Trois sur quatre réagissaient en agglutination sur *R. burneti*, l'une d'elles jusqu'au 1/40. Devant ces résultats nous avons cherché à isoler la souche. Le foie et la rate de ces poissons sont inoculés à de jeunes souris, mais même des passages successifs n'ont pu établir la présence indubitable de *R. burneti*.

(*) Séance du 17 septemnre 1962.

(1) P. GIROUD et G. CIACCIO, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 1478.

(2) P. GIROUD et J. JADIN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 686.

La séance est levée à 15 h 40 m.

R. C.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 18 juin 1962.)

Note présentée le 4 juin 1962, de MM. *Albert Ferrier* et *Michel Olette*, Contribution à l'étude de l'enthalpie du corindon à température élevée :

Page 4294, tableau II, dernière colonne, 2[e] ligne, *au lieu de* 22 738, *lire* 28 738.

(*Comptes rendus du* 9 juillet 1962.)

Notice nécrologique sur Gabriel Bertrand, par M. *Marcel Delépine* :

Page 219, 19[e] ligne, *au lieu de* soit 1 mg dans 10 000 m^3, *lire* soit 1 g dans 10 000 m^3.

(*Comptes rendus* du 16 juillet 1962.)

Note présentée le 9 juillet 1962, de MM. *Bernard Lelong* et *André Boullé*, Sur les composés du système P_2O_5-SiO_2-H_2O :

Page 531, 15[e] ligne, *au lieu de* $P_2O.SiO_7H_2O$, *lire* $P_2O_5.SiO_2.H_2O$.
» » 26[e] ligne, *au lieu de* y il a formation du composé $P_2O_5.SiO.H_2O$, *lire* il y a formation du composé $P_2O_5.SiO_2.H_2O$.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er OCTOBRE 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

M. **MAURICE ROY** (*) s'exprime en ces termes :

L'Union Internationale de Mécanique Théorique et Appliquée (I.U.T.A.M.), qui aura bientôt 40 ans et qui groupe maintenant 25 nations, a tenu le 5 septembre à Aix-la-Chapelle (Allemagne) son Assemblée générale, qui se réunit tous les deux ans.

Elle a constaté le succès confirmé de ses Symposiums, et leur contribution efficace au progrès de la Mécanique moderne. Ces réunions, rappelons-le, visent un sujet limité; les communications et les participants, en nombre restreint, y sont sélectionnés, avec l'aide de Comités nationaux, par un Comité scientifique international et spécialement constitué dans chaque cas.

En 1962, viennent de se tenir quatre de ces Symposiums I.U.T.A.M. : le premier à Haïfa (Israël), en avril et consacré aux effets du second ordre en Mécanique macroscopique du continu, le second à Paris en mai et dont j'ai rendu compte à l'Académie en juin dernier, consacré à la Dynamique des Satellites artificiels, le troisième à Celerina (Suisse), en août et consacré à la Dynamique des gyroscopes, enfin le quatrième à Aix-la-Chapelle, au début de ce mois et consacré aux écoulements transsoniques. Les comptes rendus de ces divers symposiums sont en voie de publication.

En juillet 1963, un Symposium consacré aux ondes de contraintes dans les solides non élastiques se tiendra à Brown University, Providence (Rhode-Island, U. S. A.). En septembre 1963, un Symposium se tiendra à Tbilissi (Géorgie, U. R. S. S.) sur les applications de la théorie des fonctions dans la Mécanique du continu.

En 1964, vers Pâques, un Symposium se tiendra à Grenoble pour traiter de la Mécanique des sols, sur l'invitation exprimée par l'Université de Grenoble. Pendant cette année 1964, où se tiendra en septembre le Congrès international de Mécanique appliquée qui a lieu tous les quatre ans, un second Symposium est envisagé à Ann Arbor, à Michigan University (U. S. A.), pour traiter des mouvements tourbillonnaires dans les fluides, et de leur génération.

En prévision d'un effort à consacrer en 1965 aux théories et expériences concernant la diffusion et les processus irréversibles, respectivement dans les fluides et dans les solides, deux comités restreints ont été formés pour étudier la préparation de deux Symposiums correspondants.

Par ses réalisations antérieures et par les programmes d'action que l'Assemblée du 5 septembre a décidés ou projetés, l'Union Internationale de Mécanique manifeste une vitalité de bon aloi, et fructueuse pour la discipline scientifique qu'elle sert.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Paris, le 30 septembre 1962, de M. **Émile Roubaud**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances.

CORRESPONDANCE.

M. **Paul Vayssière** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par la mort de M. *Philibert Guinier*.

M. **Maurice Ponte** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Applications de la science à l'industrie, par la mort de M. *Albert Portevin*.

L'Académie est informée :

de la Cérémonie organisée en souvenir de M. **Charles Jacob**, qui aura lieu à la Sorbonne, le 13 octobre 1962;

du premier **Congrès international de stéréologie**, qui se tiendra à Vienne, Autriche, du 18 au 20 avril 1963.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Louis Rey et Collaborateurs. *Progrès récents en lyophilisation.*

2° *Studies of nuclear properties and decay modes of radioactive nuclei.* Inaugural dissertation by John-Erik Thun (Uppsala).

3° *Ciba foundation symposium on transplantation.*

4° Ministère de l'Enseignement supérieur, secondaire et spécial de l'U. R. S. S. *Kataliz v vyscheĭ chlole* (*Catalyse dans l'Enseignement supérieur*). Tomes I et II.

5° Université Lomonosov (Moscou). Faculté de géologie. *Istorija geologitcheskikh nauk v Moskovskom Universitete* (*Histoire des sciences géologiques à l'Université de Moscou*). Sous la direction de D. I. Gordeeva.

6° *Biology of the White Sea.* Reports of the White Sea biological Station of the State University of Moscow. Vol. I (en langue russe).

7° Université de Moscou. Nikolaĭ Vasil'evitch Ornatskiĭ. *Mekhanika grountov* (*Mécanique des sols*).

8° Id. German Stepanovitch Jdanov. *Fizika tverdogo tela* (*Physique des corps solides*).

9° Académie des sciences du Kazakstan. Institut de zoologie. Vasiliĭ Fedorovitch Gavrin, Igor' Aleksandrovitch Dolgouchin, Mstislav Nikolaevitch Korelov, Marija Alekseevna Kouz'mina. *Ptitsy Kazakhstana* (*Oiseaux du Kazakstan*). Tome II.

10° Académie des sciences d'Azerbadjan. Bibliothèque scientifique centrale. *Bibliografija izdaniĭ Akademii nauk Azerbaĭdjanskoĭ SSR* (*Bibliographie des publications de l'Académie des sciences d'Azerbadjan*) 1945-1959.

11° Id. Institut de géologie I. M. Goubkin. *Troudy tret'ego vsesoiouznogo sovechtchanija po litologii i mineralogii osadotchnykh porod* (*Travaux du 3e Colloque panunioniste sur la lithologie et la minéralogie des couches sédimentaires*).

12° Id. Institut du pétrole. Chamkhal Mamedov. *Prostye efiry glikoleĭ* (*Ethers naturels des glycols*).

13° Id. Institut de médecine expérimentale et clinique. *Voprosy patologii krovoobrachtchenija i sistemy krovi* (*Questions sur la pathologie de la circulation et du système sanguin*).

14° Id. Conseil pour l'étude des forces productives. *Sistema irrigatsionno-meliorativnykh meroprijatiĭ dlja retchnogo konousa vynosa* (*Système des mesures d'irrigation et d'amélioration d'un bassin fluvial*).

15° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale d'Extrême Orient. V. L. Komarov. V. N. Vasil'ev. *Flora i paleogeografija Komandorskikh Ostrovov* (*Flore et paléogéographie des Iles du Commandeur*).

16° Id. Igor' Vladimirovitch Grouchvitskiĭ. *Yen' chen'. Voprosy biologii* (*Ginseng. Question de biologie*).

17° Id. K. A. Vorob'ev. *Ptitsy Oussouriïskogo kraja* (*Oiseaux de la région de l'Oussouri*).

18° Id. Taisija Vasil'evna Samoïlova. *Novye sorta zemljaniki dlja primor'ja* (*Nouvelles sortes de fraises pour le bord de la mer*).

19° Id. Jardin botanique. Marija Alekseevna Skripka. *Dikorastouchtchie mnogoletnie dekorativnye travjanistye rastenija Iouga Dal'nego Vostoka dlja zelenogo stroitel'stva* (*Plantes sauvages vivaces à fleurs décoratives du sud Extrême Orient pour l'architecture paysagiste*).

MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MAGNÉTISME. — *Sur un problème de magnétostatique relatif à des couches minces ferromagnétiques.* Note (*) de M. **Louis Néel**.

Étude de l'énergie magnétostatique et de la distribution de l'aimantation dans deux couches ferromagnétiques séparées par une couche mince non magnétique à faces planes, parallèles et recouvertes d'une distribution de charges magnétiques.

Introduction. — L'étude de la distribution de l'aimantation spontanée à l'intérieur d'un milieu ferromagnétique, sous l'influence de charges magnétiques arbitrairement distribuées sur une surface donnée, peut apparaître comme d'intérêt purement académique : elle est cependant susceptible d'applications intéressantes. Considérons par exemple un milieu ferromagnétique limité par une surface plane parallèlement à laquelle il est aimanté. Si, à la manière d'une peau d'orange, la surface présente de petites irrégularités, chaque bosse ou chaque dépression constitue un petit dipôle magnétique, de moment positif ou négatif, sous l'influence duquel l'aimantation supposée primitivement uniforme prend un nouvel état d'équilibre. Un tel problème est difficile à résoudre rigoureusement car il met en jeu une surface limite analytiquement compliquée. Il est heureusement à peu près équivalent au problème beaucoup plus simple de l'aimantation d'un milieu ferromagnétique limité par un plan sur lequel on impose une certaine distribution de charges magnétiques, de densité égale à la densité, projetée sur le plan, des charges magnétiques créées sur la surface accidentée réelle par une distribution uniforme d'aimantation.

Cette méthode permet, par exemple, d'étudier l'énergie de couplage magnétostatique entre deux couches minces ferromagnétiques séparées par une troisième couche non magnétique, avec des interfaces bosselées présentant des corrélations.

Position du problème. — Nous nous proposons donc d'étudier les perturbations supposées très petites apportées à la distribution de l'aimantation spontanée de deux couches ferromagnétiques A et A′ par une répartition arbitrairement imposée de charges magnétiques sur les deux interfaces planes A-B et B-A′ séparant A et A′ d'une troisième couche intermédiaire non magnétique B d'épaisseur b. Nous rapportons ce système à trois axes rectangulaires $Oxyz$, avec le plan Oxy parallèle au plan des couches.

Nous nous limitons ici à l'étude des effets de distributions de charges magnétiques dépendant de la seule variable x. Ces distributions peuvent être définies par un développement en série de Fourier et, étant donné

le caractère linéaire du problème, il suffit d'étudier séparément les effets de chacune des paires de termes homologues. Soit donc

$$M = m \sin px \quad \text{et} \quad M' = m' \sin px \tag{1}$$

les densités de charges imposées sur les deux interfaces.

La quantité la plus significative à déterminer est l'énergie E_p associée à la distribution (1) : elle est égale au travail à dépenser pour amener peu à peu de l'infini les charges constituant la distribution. Si nous désignons par

$$V_0 = \varphi_0 \sin px \quad \text{et} \quad V'_0 = \varphi'_0 \sin px \tag{2}$$

les valeurs des potentiels magnétiques sur les interfaces et si nous admettons, comme nous le prouverons ultérieurement, que φ_0 et φ'_0 sont des fonctions linéaires et homogènes de m et de m', l'énergie E_p s'écrit

$$E_p = \int \frac{1}{2} MV_0 \, ds + \int \frac{1}{2} M'V'_0 \, ds' = \frac{1}{4}(m\varphi_0 + m'\varphi'_0), \tag{3}$$

les intégrales étant étendues à 1 cm² des interfaces A-B et B-A′.

L'énergie totale est la somme des E_p correspondant aux différents termes du développement de Fourier.

Aimantation et potentiel des différents milieux. — Nous désignons par J, J′ les aimantations spontanées des deux milieux A, A′, par N, N′ leur coefficient de champ moléculaire, par a, a' la distance des atomes voisins magnétiquement efficaces. Nous supposons en outre que A et A′ possèdent une anisotropie magnétique uniaxiale autour de Ox définie par les constantes d'anisotropie C et C′.

Lorsque les densités sont nulles, $m = m' = 0$, les aimantations de A et de A′ sont uniformes et parallèles à Ox; nous les supposons aussi de même sens. Lorsque m et m' diffèrent de zéro, l'aimantation du milieu A s'écarte de Ox, au voisinage de l'interface A-B, d'un angle Φ que nous appelons la déviation et que nous supposons toujours petit. Nous supposons, en outre, que l'aimantation reste partout parallèle au plan Oxz.

Les composantes I_x, I_y, I_z de l'aimantation du milieu A s'écrivent en négligeant les infiniment petits du deuxième ordre :

$$I_x = J; \quad I_y = 0; \quad I_z = \Phi J, \tag{4}$$

avec une écriture analogue pour le milieu A′, avec des lettres accentuées.

Nous désignons par V, V′, V_b les potentiels, fonction de x et de z dont dérivent les champs magnétiques dans les milieux A, A′ et B.

Le potentiel V_b dans B obéit à l'équation de Laplace $\Delta V_b = 0$ et, compte tenu des conditions aux limites que nous aurons à écrire et dans lesquelles $\sin px$ sera en facteur, prend la forme

$$V_b = (\varphi_1 e^{-pz} + \varphi_2 e^{pz}) \sin px, \tag{5}$$

dans laquelle φ_1 et φ_2 sont deux constantes à déterminer.

Quant à V et à V′, ils obéissent à l'équation de Poisson $\Delta V + 4\pi\omega = 0$, dans laquelle la densité de charge ω est égale à $-\operatorname{div} I$. Compte tenu

des équations (4), il vient

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} - 4\pi J \frac{\partial \Phi}{\partial z} = 0 \tag{6}$$

ainsi qu'une équation analogue pour V'.

Équilibre de l'aimantation. — En chaque point, l'aimantation spontanée est en équilibre sous l'action d'un certain nombre de couples :

1° le couple dû au champ magnétique présent, soit $-J(\partial V/\partial z)$;

2° le couple de rappel des forces magnétocristallines égal à $-2C\Phi$;

3° le couple provenant des forces d'échange avec les atomes proches voisins et qui peuvent être remplacées par un champ magnétique fictif égal à $(1/6)\, Na^2 \nabla^2 J$.

En écrivant que la somme de ces trois couples est nulle, on obtient, en ce qui concerne le milieu A, l'équation aux dérivées partielles suivantes :

$$\frac{Na^2J^2}{6}\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2}\right) - J\frac{\partial V}{\partial z} - 2C\Phi = 0, \tag{7}$$

ainsi qu'une équation analogue pour le milieu A'.

Résolution du système des équations (6) *et* (7). — Nous cherchons une solution de la forme

$$V = v\, e^{-qz} \sin px; \qquad \Phi = \varphi\, e^{-qz} \sin px, \tag{8}$$

où v et φ sont des constantes. En substituant ces expressions dans les équations (6) et (7), nous obtenons le système

$$\begin{cases} (q^2 - p^2)\, v + 4\pi J q \varphi = 0, \\ J q v + \dfrac{Na^2J^2}{6}(q^2 - p^2)\,\varphi - 2C\varphi = 0. \end{cases} \tag{9}$$

Pour que ce système, linéaire et homogène en v et φ, ait une solution, q doit être racine de l'équation bicarrée

$$q^4 - q^2\left(2p^2 + \frac{12C}{Na^2J^2} + \frac{24\pi}{Na^2}\right) + p^4 + \frac{12C}{Na^2J^2}p^2 = 0, \tag{10}$$

dont nous désignons les racines par $\pm q_1$, $\pm q_2$: q_1 et q_2 étant positifs.

La déviation est donnée en général par

$$\Phi = (\varphi_1 e^{-q_1 z} + \varphi_2 e^{-q_2 z} + \varphi_3 e^{+q_1 z} + \varphi_4 e^{+q_2 z}) \sin px. \tag{11}$$

Il faut conserver ces quatre termes lorsque l'épaisseur de la couche A' est finie, les deux constantes supplémentaires φ_3 et φ_4 étant déterminées par des conditions aux limites convenables à écrire pour la face extérieure de la couche A. Pour simplifier nous supposons ici que la couche A s'étend à l'infini du côté des z positifs. Comme le potentiel ne peut pas devenir infini à l'infini nous ne conservons que les deux premiers termes de l'équation (11).

Sur une condition aux limites particulière aux milieux ferromagnétiques. — Il s'agit des milieux pour lesquels, comme dans l'exemple qui nous occupe,

on tient compte des forces d'échange : la dérivée, suivant la normale à la surface, de l'aimantation spontanée doit être nulle.

En effet, à l'intérieur du milieu ferromagnétique, le champ magnétique fictif équivalent aux forces d'échange, est proportionnel à $\nabla^2 J$: il ne dépend ainsi que des dérivées secondes de l'aimantation spontanée. Les termes contenant les dérivées premières et qui sont d'un ordre de grandeur supérieur s'annulent deux à deux, car à l'action d'un atome situé à la distance $\vec{r}$ de l'atome central considéré se retranche l'action d'un autre atome situé à la distance $-\vec{r}$. Il n'en est plus de même pour les atomes situés à la surface qui ne possèdent de voisins que d'un seul côté. Ils seraient donc dans des conditions d'équilibre extrêmement différentes de celles des atomes appartenant aux couches intérieures voisines, si les dérivées premières de l'aimantation suivant la normale à la surface n'étaient pas nulles. Comme le fait de représenter les déviations de l'aimantation par une fonction Φ dépourvue de singularité à la surface implique qu'il n'y a pas de différence entre la direction de l'aimantation des atomes superficiels et celle des proches voisins intérieurs, nous en concluons que ces dérivées premières doivent être effectivement nulles.

Dans le cas qui nous intéresse, puisque $\partial I_z/\partial z$ est nul à la surface $z = 0$, nous pouvons écrire

$$\Phi = \varphi_0 (q_2 e^{-q_1 z} - q_1 e^{-q_2 z}) \sin px, \tag{12}$$

avec une seule constante arbitraire φ_0.

Expression du potentiel, continuité. — Ainsi, dans l'équation (9), φ peut prendre les deux valeurs $\varphi_0 q_2$ et $-\varphi_0 q_1$: on peut en déduire les deux valeurs correspondantes de v, ce qui donne finalement comme expression du potentiel

$$V = 4\pi J q_1 q_2 \varphi_0 \left(\frac{e^{-q_1 z}}{p^2 - q_1^2} - \frac{e^{-q_2 z}}{p^2 - q_2^2}\right) \sin px. \tag{13}$$

On en déduit la valeur $V_0 = v_0 \sin px$ du potentiel sur l'interface A-B, soit

$$v_0 = 4\pi J q_1 q_2 \varphi_0 \left(\frac{1}{p^2 - q_1^2} - \frac{1}{p^2 - q_2^2}\right). \tag{14}$$

Comme le potentiel doit être continu, V_0 doit être égal à la valeur de V_b sur l'interface A-B, ce qui donne, en prenant dans l'expression de V_b l'origine des coordonnées au milieu de la couche B :

$$v_0 = v_1 e^{-\frac{1}{2}pb} + v_2 e^{\frac{1}{2}pb}. \tag{15}$$

Charges sur les interfaces; condition de Gauss. — Au voisinage immédiat de l'interface A-B, Φ prend la valeur

$$\Phi_0 = \varphi_0 (q_2 - q_1) \sin px. \tag{16}$$

La densité totale des charges magnétiques portée par l'interface A-B est donc la somme de la densité imposée $m \sin px$ et de la densité induite $-\varphi_0 J (q_2 - q_1) \sin px$.

La condition de Gauss relative à cette interface s'écrit

$$(17)\qquad \left(\frac{\partial V_b}{\partial z}\right)_{z=\frac{b}{2}} - \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_{z=0} = 4\pi [m - \varphi_0 J (q_2 - q_1)] \sin px.$$

Mais, d'après les équations (13) et (14), on peut écrire

$$(18)\qquad -\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_{z=0} + 4\pi\varphi_0 J (q_2 - q_1) \sin px = p\rho\varphi_0 \sin px,$$

où ρ est un coefficient sans dimensions donné par la relation :

$$(19)\qquad \rho = \frac{p(q_1^2 + q_2^2 + q_1 q_2 - p^2)}{q_1 q_2 (q_1 + q_2)}.$$

Avec ces notations, l'équation (17) s'écrit

$$(20)\qquad \rho\varphi_0 = \frac{4\pi m}{p} + \varphi_1 e^{-\frac{1}{2}pb} - \varphi_2 e^{\frac{1}{2}pb}.$$

Pour le second milieu, nous avons à écrire des équations analogues à (15) et à (20), soit

$$(21)\qquad \varphi'_0 = \varphi_1 e^{\frac{1}{2}pb} + \varphi_2 e^{-\frac{1}{2}pb};$$

$$(22)\qquad \rho'\varphi'_0 = \frac{4\pi m'}{p} - \varphi_1 e^{\frac{1}{2}pb} + \varphi_2 e^{-\frac{1}{2}pb},$$

où ρ' est donné par une équation analogue à (19) dans laquelle q'_1 et q'_2 sont les racines positives d'une équation analogue à (10) obtenue en y remplaçant C, N, a et J par C', N', a' et J'. Les quatre équations (15), (20), (21) et (22) permettent de calculer en fonction de m et de m' les quatre inconnues φ_0, φ'_0, φ_1 et φ_2. En éliminant φ_1 et φ_2, on trouve

$$(23)\qquad \varphi_0 = \frac{4\pi}{p}\,\frac{m \operatorname{ch} pb + m\rho' \operatorname{sh} pb + m'}{(1+\rho\rho')\operatorname{ch} pb + (\rho+\rho')\operatorname{sh} pb}$$

et une équation symétrique pour φ'_0.

Finalement, en appliquant l'équation (3), l'énergie E_p s'écrit

$$(24)\qquad E_p = \frac{\pi}{p}\,\frac{m^2(\operatorname{ch} pb + \rho' \operatorname{sh} pb) + 2mm' + m'^2(\operatorname{ch} pb + \rho \operatorname{sh} pb)}{(1+\rho\rho')\operatorname{sh} pb + (\rho+\rho')\operatorname{ch} pb}.$$

Étude des valeurs de ρ et de ρ'. — Si nous posons

$$(25)\qquad \lambda = \frac{Na^2p^2}{24\pi};\qquad \mu = \frac{C}{2\pi J^2},$$

où λ et μ sont deux coefficients sans dimensions, l'équation bicarrée (10) prend la forme

$$(26)\qquad q^4 - q^2p^2\left(2 + \frac{\mu}{\lambda} + \frac{1}{\lambda}\right) + p^4\left(1 + \frac{\mu}{\lambda}\right) = 0.$$

On peut alors exprimer ρ, fonction symétrique des racines de (26), en fonction rationnelle des coefficients et l'on obtient

(27) $$\rho = \frac{1 + \lambda + \mu + \lambda^{\frac{1}{2}}(\lambda + \mu)^{\frac{1}{2}}}{(\lambda + \mu)^{\frac{1}{2}}\left[1 + \mu + 2\lambda + 2\lambda^{\frac{1}{2}}(\lambda + \mu)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}}}.$$

Lorsque μ ou λ deviennent infinis, c'est-à-dire lorsque le milieu A perd son magnétisme ou lorsque son aimantation devient rigide, le paramètre ρ tend vers l'unité, et l'énergie E_p prend, pour $\rho = \rho' = 1$, la forme simple

(28) $$E_p = \frac{\pi}{2p}(m^2 + m'^2 + 2mm' e^{-pb}).$$

C'est aussi l'énergie magnétostatique dans le vide d'un système de deux plans, à la distance b l'un de l'autre, portant respectivement les densités $m \sin px$ et $m' \sin px$.

Quand μ est très petit devant λ, c'est-à-dire quand on peut négliger l'anisotropie magnétocristalline, C étant très petit, ou p étant grand, on peut écrire

(29) $$\rho = \frac{1 + 2\lambda}{\lambda^{\frac{1}{2}}(1 + 4\lambda)^{\frac{1}{2}}}.$$

Généralement, dans les ferromagnétiques, μ est très petit devant l'unité; si p est assez petit pour que λ soit, lui aussi, petit devant l'unité, on peut écrire

(30) $$\rho = \frac{1}{(\lambda + \mu)^{\frac{1}{2}}}.$$

Notons enfin que l'égalité $\lambda = \mu$ permet de définir une certaine valeur p_e de p donnée par l'équation

(31) $$\frac{1}{p_e} = \frac{L_e}{2\pi} = \left(\frac{Na^2 J^2}{12 C}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Mais on peut remarquer que L_e, longueur d'onde correspondant à la distribution des charges magnétiques, est aussi, d'après cette même formule (31), de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des parois de Bloch à 180° séparant deux domaines élémentaires dans le milieu en question. Ainsi quand la longueur d'onde de la distribution des charges est petite devant l'épaisseur de paroi, nous pouvons négliger l'anisotropie magnétocristalline et faire $\mu = 0$; inversement quand la longueur d'onde est grande devant l'épaisseur de paroi on peut négliger l'énergie d'échange. C'est un résultat qu'on aurait pu atteindre intuitivement en remarquant que l'épaisseur de paroi correspond à un domaine spatial d'étendue telle que l'énergie magnétocristalline et l'énergie d'échange y sont du même ordre de grandeur.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.)

MINÉRALOGIE. — *Sur le problème de l'équilibre des feldspaths alcalins et des plagioclases.* Note de MM. **Jean Wyart** et **Germain Sabatier**.

De nombreuses roches, parmi les plus répandues à la surface du globe, montrent l'association d'un feldspath alcalin et d'un plagioclase. C'est le cas de la plupart des granites, des gneiss, des syénites, et, pour les laves, des trachytes.

A une même composition chimique globale des deux feldspaths peuvent correspondre des associations minéralogiques diverses; en effet, le sodium entre à la fois dans les feldspaths alcalins et les plagioclases et peut se répartir de façon variée entre les deux minéraux. Par exemple, dans un granite, un plagioclase tel que l'oligoclase peut coexister avec un feldspath alcalin riche en potassium, comme le microcline. Si une partie du sodium de l'oligoclase passe dans le feldspath alcalin, on pourra aboutir à l'association de l'andésine et d'une sanidine relativement riche en sodium, association qui caractérise de nombreux trachytes.

Les lois qui régissent la distribution du sodium présentent donc un intérêt pétrographique considérable. Elles ont été étudiées, d'un point de vue théorique, par T. W. F. Barth (1), et sont à la base d'une méthode de thermométrie géologique proposée par cet auteur. Par contre, les données expérimentales publiées à ce jour sont très lacunaires et contradictoires (2). Nous nous proposons de donner dans cette Note les premiers résultats d'une étude expérimentale de ce problème.

La thermodynamique permet de le formuler en termes précis. Supposons qu'à pression et température données un certain plagioclase soit en équilibre avec un certain feldspath alcalin. Appliquons à ce système la règle des phases. Il y a trois constituants indépendants (albite, anorthite, orthose) et deux phases solides. La variance est 3. Deux degrés de liberté sont consommés pour fixer la pression et la température, et le troisième peut être utilisé pour fixer la composition du feldspath alcalin. La composition du plagioclase se trouve alors déterminée. En d'autres termes, si la composition du feldspath alcalin est exprimée par le rapport, en nombre d'atomes, $Na/(Na + K)$, et celle du plagioclase par le rapport analogue $Na/(Na + Ca)$, il existe entre ces deux variables, pour chaque couple pression-température, une relation qu'il s'agit de déterminer.

Les expériences qu'on peut imaginer pour résoudre ce problème se heurtent à deux difficultés principales. D'une part, un plagioclase et un feldspath alcalin quelconques peuvent coexister hors d'équilibre avec la plus grande facilité. L'établissement de l'équilibre est très lent car il exige le transport d'une certaine quantité d'albite d'une phase à l'autre, et par conséquent la destruction de l'un des cristaux, et la reconstruction

de l'autre. Aussi les expériences peuvent-elles conduire à des résultats incohérents par défaut d'équilibre. D'autre part, les méthodes d'identification fondées sur l'examen des diffractogrammes de poudre, si commodes dans des problèmes de ce genre, sont en défaut dans le cas des plagioclases qui donnent des diffractogrammes presque identiques de l'albite à l'anorthite.

Avant de décrire la méthode qui nous a permis de contourner ces obstacles, il est utile de rappeler quelques résultats récemment acquis sur les échanges d'ions alcalins dans les feldspaths.

On sait [(3), (4)] qu'en présence d'eau, à des températures supérieures à 350°C, un feldspath alcalin peut échanger ses ions Na ou K avec une solution sodipotassique. Pour une pression et une température données on montre qu'il n'existe en général qu'un seul feldspath alcalin qui soit en équilibre avec une solution sodipotassique donnée. Pour des solutions suffisamment diluées, la composition du minéral ne dépend que du rapport $C_{Na}/(C_{Na}+C_K)$ des concentrations C_{Na} et C_K des ions Na et K dans la solution. La figure 1 montre la relation liant ces variables à 500°C sous une pression de 650 bars. On distingue dans cette figure trois domaines : pour $C_{Na}/(C_{Na}+C_K) < 0{,}82$ l'orthose seule est stable; pour $C_{Na}/(C_{Na}+C_K) > 0{,}82$ l'albite seule est stable; enfin pour la valeur particulière $C_{Na}/(C_{Na}+C_K) = 0{,}82$ l'albite de composition C et l'orthose de composition B coexistent.

On sait, d'autre part (5), que si l'on met au contact une solution aqueuse potassique et un plagioclase à des températures du même ordre que dans les expériences précédentes, il se produit également une réaction d'échange : du potassium entre dans le plagioclase, du sodium en sort. Dès que la très faible solubilité du potassium dans le plagioclase est dépassée, deux phases apparaissent aux dépens du plagioclase initial : un plagioclase plus riche en anorthite et de l'orthose. Si la réaction se poursuit jusqu'à l'équilibre on a finalement trois phases en présence : une solution sodipotassique, un plagioclase, un feldspath alcalin.

Appliquons à ce système la règle des phases. On distingue cinq constituants indépendants : l'albite, l'anorthite, l'eau, NaCl et KCl, si, par exemple les ions Na et K sont introduits sous forme de chlorures (l'orthose n'intervient pas comme constituant indépendant puisqu'on peut l'obtenir par échange d'ions à partir de l'albite et de KCl). Trois phases étant en présence, la variance est donc égale à 4. A pression et température données, les concentrations C_{Na} et C_K des ions Na et K dans la solution fixent l'état du système. Par conséquent, les compositions des deux phases solides sont à pression et température données des fonctions de C_{Na} et C_K. Si ces fonctions sont connues, le problème que nous avions en vue se trouve résolu : la composition d'un des deux feldspaths étant connue, on peut en déduire la composition de l'autre.

Pour des solutions diluées on montre facilement que C_{Na} et C_K n'interviennent que par leur rapport, ou, ce qui revient au même, par $C_{Na}/(C_{Na}+C_K)$.

C'est dans ce cas l'unique paramètre dont dépendent les compositions des deux feldspaths.

Remarquons de plus que la fonction liant la composition du feldspath alcalin à celle de la solution peut être déterminée par des expériences préalables, comme il a été indiqué précédemment (*fig.* 1).

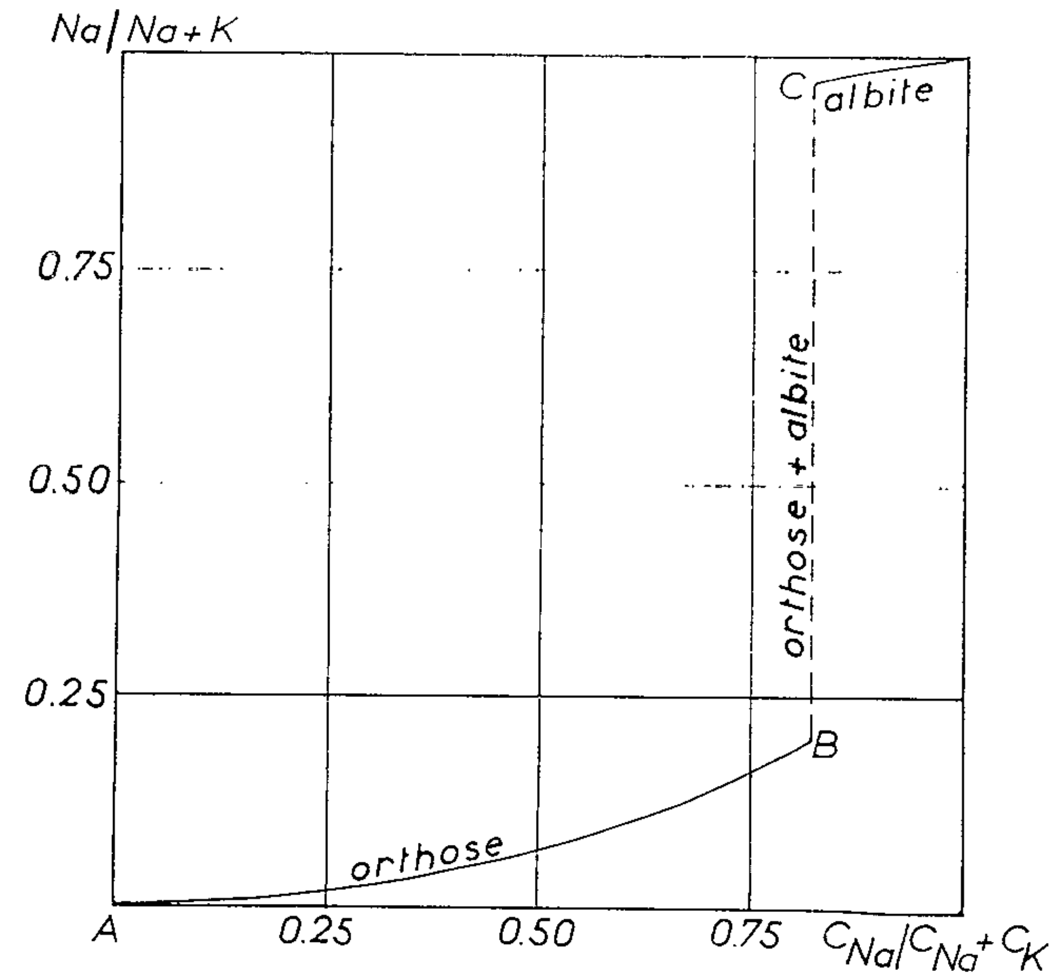


Fig. 1. — Composition des feldspaths alcalins, exprimée par le rapport en nombre d'atomes Na/(Na + K), en fonction de la composition des solutions avec lesquelles ils sont en équilibre à 500°C, sous une pression de 650 bars, exprimée par le rapport, en nombre d'atomes, des concentrations $C_{Na}/(C_{Na}+C_K)$.

En pratique les expériences sont ainsi conduites. Une masse connue (300 mg) d'un plagioclase de composition également connue est placée dans un autoclave au contact d'un certain volume (15 ml) d'une solution très diluée (300 mg/l) de chlorure de potassium. La masse du plagioclase est grande par rapport au potassium présent dans la solution. Ainsi, à supposer que la totalité des ions K de la solution soit remplacée par des ions Na du plagioclase, il n'en résulterait qu'un changement infime dans la composition du plagioclase. *La composition du plagioclase peut donc être considérée comme fixe, c'est celle du plagioclase initialement introduit dans l'autoclave.*

L'autoclave est ensuite chauffé jusqu'à la température choisie, et cette température maintenue jusqu'à établissement de l'équilibre. L'autoclave est alors rapidement refroidi, et la solution analysée pour Na et K par photométrie de flamme. On en déduit le rapport $C_{Na}/(C_{Na}+C_K)$. La composition du plagioclase étant connue, on a ainsi fixé un point de la courbe donnant la composition du plagioclase en fonction de celle de la solution. Partant d'un autre plagioclase de composition différente, une nouvelle expérience nous donnera un autre point, et ainsi de suite.

Cette procédure donnerait de bons résultats s'il n'existait aucune solubilité du potassium dans le plagioclase, c'est-à-dire si l'on était sûr de faire apparaître l'orthose par une introduction, si petite soit-elle, de potassium dans le plagioclase. Comme cette solubilité, quoique très faible, n'est pas nulle, une petite quantité d'orthose (20 à 30 mg) est ajoutée au système pour assurer la présence du feldspath alcalin.

Une série d'expériences a été réalisée aux mêmes température (500°C) et pression (650 bars), que pour les essais (*fig.* 1) relatifs aux feldspaths alcalins. Les résultats sont résumés dans la figure 2 qui donne la composition du plagioclase en fonction du rapport $C_{Na}/(C_{Na}+C_K)$ de la solution.

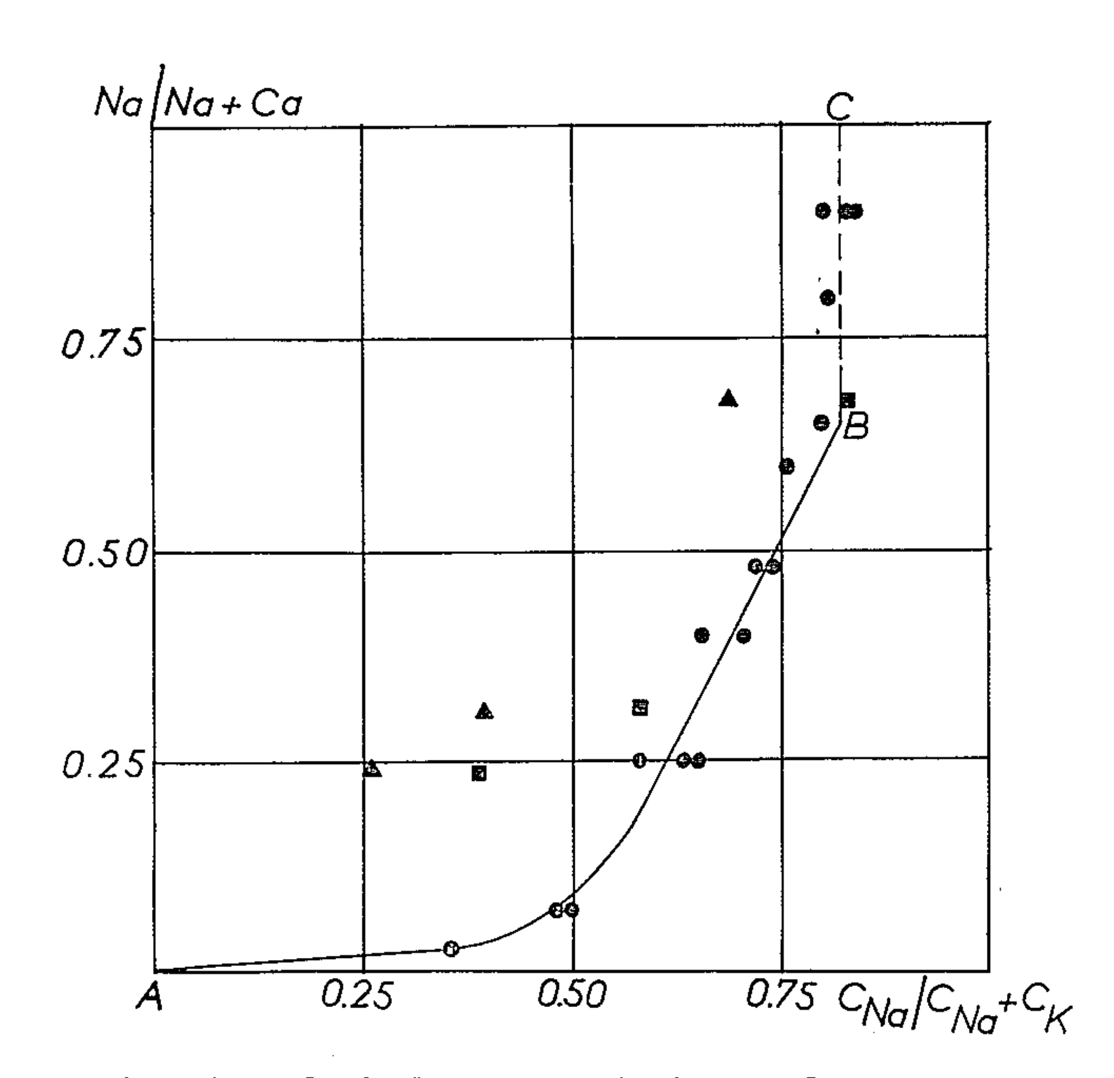


Fig. 2. — Composition des plagioclases, exprimée par le rapport en nombre d'atomes Na/(Na + Ca), en fonction de la composition des solutions avec lesquelles ils sont en équilibre à 500°C, sous une pression de 650 bars, en présence de feldspath alcalin. Essais à partir de plagioclases synthétiques (ronds), de plagioclases naturels (50 μ) (triangles), de plagioclases très finement broyés (quelques microns) (carrés).

Les plagioclases utilisés sont des produits synthétiques préparés par synthèse hydrothermale à 650°C et 800 bars, ou par réaction à l'état solide à 1200°C; le produit de départ est dans les deux cas un mélange en proportions convenables de gel de silice, d'alumine hydratée, de carbonates de calcium et de sodium. Bien que les cristaux obtenus soient très petits ($< 4\ \mu$) la vitesse de réaction reste faible, et des durées de contact de l'ordre de 250 h sont généralement nécessaires pour atteindre l'équilibre. Aucun changement n'intervient si les essais sont prolongés jusqu'à 1150 h.

Quelques expériences ont été conduites à partir de plagioclases naturels. Avec des cristaux d'une cinquantaine de microns, l'équilibre n'est jamais atteint au bout de 250 h. Un broyage poussé des cristaux rapproche les

points expérimentaux de la courbe correspondant aux plagioclases synthétiques.

La figure 2 montre que la courbe reliant la composition du plagioclase à $C_{Na}/(C_{Na} + C_K)$ se compose de deux parties nettement distinctes AB et BC.

Selon AB il y a variation continue et simultanée des teneurs en sodium du plagioclase et de la solution, comme le prévoyait la règle des phases. Par contre, selon BC, on passe d'un plagioclase proche de la limite andésine-oligoclase, à l'albite, pour une valeur fixe du rapport $C_{Na}/(C_{Na} + C_K) = 0{,}82$. Cette valeur n'est d'ailleurs pas quelconque, c'est celle qui correspond, pour la température et la pression choisies, à l'équilibre de la solution avec un mélange d'orthose et d'albite comme on peut le voir sur la figure 1.

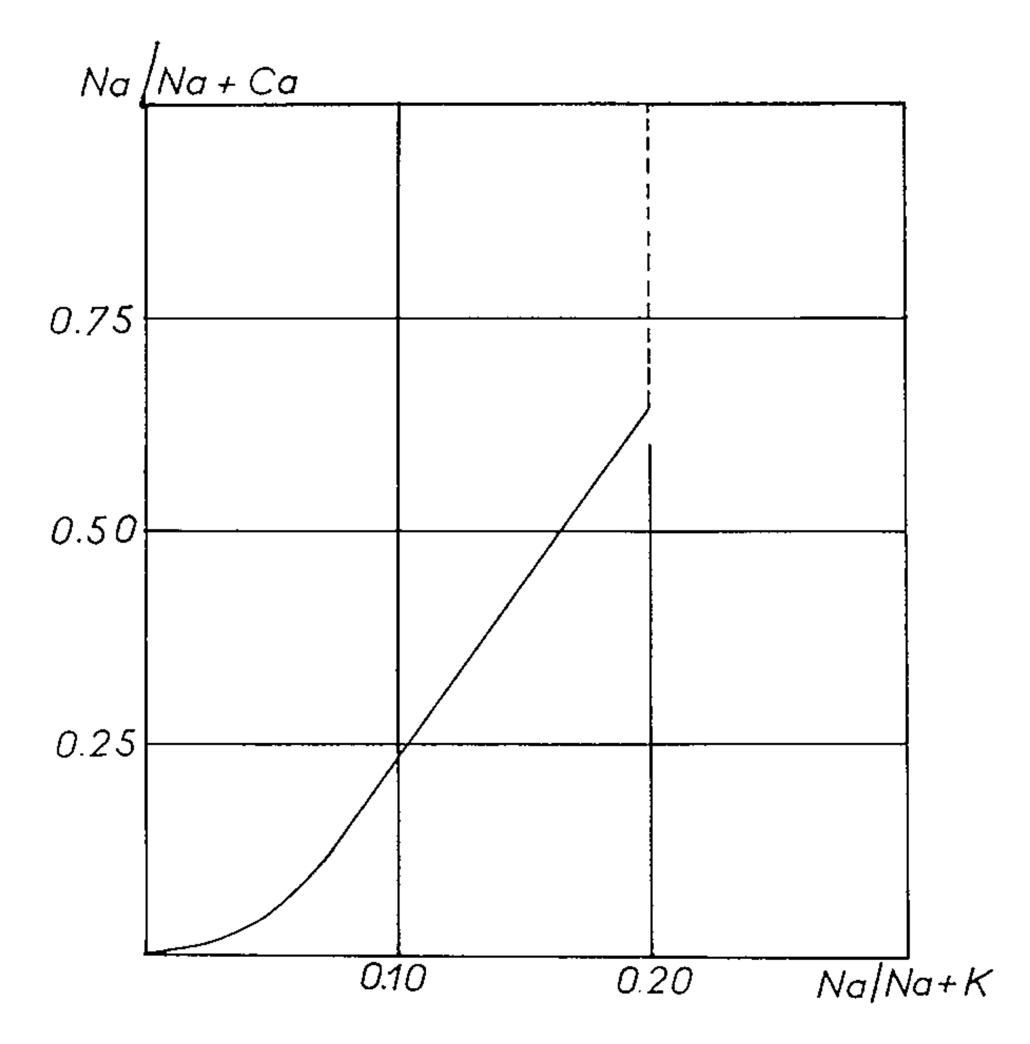


Fig. 3. — Composition des plagioclases en fonction de la composition des feldspaths alcalins avec lesquels ils sont en équilibre à 500°C, sous une pression de 650 bars.

Tout se passe, dans cette région, comme si la variance du système avait diminué d'une unité, c'est-à-dire comme si une phase supplémentaire était apparue. L'explication la plus simple est d'admettre que, selon BC, nous ne sommes plus en présence d'un plagioclase homogène, mais de deux plagioclases dont l'un aurait la composition B et l'autre serait l'albite ou, en tous cas, un plagioclase C très proche de l'albite. Cette explication est en harmonie avec les données sur la structure des plagioclases récemment acquises par diffraction des rayons X ([6]).

La confrontation des figures 1 et 2 permet finalement de tracer la figure 3 où la composition du plagioclase est représentée en fonction de la composition du feldspath alcalin avec lequel il est en équilibre à 500°C et 650 bars.

Des diagrammes analogues sont en cours d'établissement pour d'autres températures et il faut attendre leur achèvement pour tirer de ces expériences les principales conséquences d'intérêt pétrographique.

Remarquons toutefois, dès maintenant, qu'à 500°C, une variation considérable de la composition du plagioclase ne correspond qu'à une très faible variation de la composition de l'orthose. En particulier, les plagioclases les plus fréquents dans la nature, qui vont de l'oligoclase au labrador sont en équilibre avec des feldspaths alcalins de composition presque constante, proche de $Na/(Na + K) = 0,20$. De plus, ces plagioclases ne sont pas homogènes mais formés, à cette température, de deux phases, l'une proche de l'albite et l'autre de la limite andésine labrador.

(1) T. F. W. BARTH, *Neues Jahrbuch Miner.*, 82, 1951, p. 143.

(2) H. G. F. WINKLER, *Cursillos y conferencias Instituto « Lucas Mallada » C. S. I. C. (Espana)*, 8, 1961, p. 9.

(3) P. M. ORVILLE, *Rapport annuel du Laboratoire Géophysique*, Washington, 1959-1960, p. 104.

(4) J. WYART et G. SABATIER, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 79, 1956, p. 444 et 574.

(5) J. WYART et G. SABATIER, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 81, 1958, p. 223.

(6) F. LAVES, *J. Geol.*, 62, 1954, p. 409 et travaux récents de l'école de W. H. Taylor.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.)

ASTRONOMIE. — *Cybernétique cosmique et évolution stellaire.*
Note de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur étudie le mécanisme de la rétroaction assurant la constance du nombre des étoiles dans la théorie des cycles cosmiques de l'Univers.

1. Dans la théorie des « cycles cosmiques » (1), nous avons proposé un modèle d'univers stationnaire en équilibre statistique dans lequel le cycle galactique, le cycle stellaire et le cycle des éléments chimiques, sont étroitement associés. Le mécanisme est déduit de l'application selon Kelvin et Poincaré, de la théorie cinétique des gaz aux populations stellaires centrales des amas globulaires et des noyaux galactiques. Les collisions stellaires ayant lieu au centre de ces configurations, assurent la synthèse thermonucléaire de nouveaux éléments à partir des étoiles hyperdenses, en même temps que la formation de nouvelles géantes rouges. Le nombre des étoiles est réduit de moitié à chaque nouvelle génération.

La probabilité de collision, pour deux étoiles solaires, calculée en admettant un diamètre d'impact 10 fois plus grand que celui du Soleil, est d'une en 3.10^5 ans, au centre d'un amas moyen. Ceux-ci s'incorporent, finalement, à leur noyau galactique par capture.

Les collisions stellaires étant rarement centrales, la géante rouge de grande masse formée possède, en général, un moment angulaire élevé, bien qu'apparaissant dénuée de rotation. Elle rayonne d'abord, aux dépens des radioéléments à vie courte, formés dans la synthèse thermonucléaire.

Sa contraction gravitationnelle accroît sa température et sa vitesse de rotation, si bien qu'après un court stade de géante bleue, elle devient, selon sa masse initiale, une étoile O, B ou A, pouvant être animée d'une rotation très rapide. Elle prend la forme lenticulaire décrite par Roche et perd rapidement des gaz dans son plan équatorial. *Pléione* (B 5) est ainsi animée d'après O. Struve, d'une vitesse équatoriale de 300 km/s et est entourée d'une vaste nébulosité équatoriale.

Eddington a prévu que la rupture d'une telle étoile devait avoir lieu lorsque la force centrifuge atteint le tiers de la gravité. Cependant, Jeans a objecté qu'une étoile à forte condensation centrale et faible densité superficielle ne pouvait, théoriquement, subir une scission analogue à celle du piroïde homogène et dense, de Poincaré. La force centrifuge ne saurait, à elle seule, provoquer la rupture.

Or, on sait que les novæ sont, précisément, des étoiles O, B et A, à haute température superficielle, et l'on peut trouver dans cet accident interne fortuit, la cause de la scission d'une étoile animée d'une rotation rapide. Si les deux étoiles formées sont de même masse, il se produira un couple d'étoiles F dont la masse statistique est la moitié de celle des précédentes, le couple ayant hérité du moment angulaire.

Selon la vitesse de rotation, la masse et la grandeur de l'explosion de nova, il en résultera une binaire spectroscopique, visible, ou deux étoiles largement séparées qui pourront être dénuées de rotation rapide. S'il se produit 25 000 novæ par millénaire dans une galaxie, il suffira de quelques cas de rupture pour assurer la constance statistique du nombre des étoiles. On peut objecter qu'une telle scission stellaire est difficile à concevoir, à cause du noyau, et que, dans le seul cas connu de la nova *Aquilæ* 1918, il n'y eut, ni changement de type spectral, ni de magnitude.

On pourrait trouver, dans ce mécanisme, qui double à chaque génération, le nombre des étoiles, la rétroaction cybernétique assurant la constance statistique de la population stellaire et la cause de la disparition soudaine de la rotation stellaire dans la série principale, entre les étoiles O, B, A et le type F.

Un mécanisme analogue a été suggéré par von Weizsäcker et par O. Struve, pour rendre compte de l'abondance des couples stellaires. Ils admettent qu'une géante résultant de la « condensation » d'un nuage de matière cosmique, douée d'un moment angulaire élevé, subit une explosion de supernova, la scindant en un couple de géantes rouges évoluant en un couple de naines, ayant hérité du moment angulaire.

Struve voit, dans l'évolution de celui-ci, la formation d'un système planétaire. Mais on attribue plutôt aux supernovæ la formation des nébuleuses et des étoiles hyperdenses.

2. Le mécanisme que nous suggérons paraît confirmé par le fait que plusieurs post-novæ semblent constituées, comme les travaux de Walker, Herbig et Kraft l'ont montré, de binaires à éclipses — formées d'une sous-naine B, couplée avec une naine (G à M) — de période de rotation extrêmement courte de l'ordre de quelques heures. Tel est le cas de la nova *Herculis* 1934 (4 h 39 mn) et de la nova *Aurigæ* 1891 (4 h 54 mn). Des couples tels que *UXU Ma* (4 h 43 mn), *VV Pup* (1 h 40 mn), *RN Tri* (5 h 34 mn), seraient d'anciennes novæ.

On en a déduit que les explosions de novæ étaient le fait de couples serrés, la sous-naine B étant l'étoile active. Au contraire, si l'on remarque que la période de révolution de deux Soleils sphériques au contact serait de 5,6 h, période indépendante de la masse et ne dépendant que de la densité, nous en déduirons que l'explosion de nova a effectivement provoqué la rupture d'une étoile de grande masse et de grande vitesse de rotation en donnant naissance à un couple de binaires au contact, dont l'évolution ultérieure est déterminée par la théorie des marées de Darwin.

Le fait que la distribution des masses, dans la série principale, suit sensiblement une progression géométrique de raison 2, confirme l'idée de scissions et de fusions stellaires et conduit à une interprétation nouvelle du diagramme de Hertzsprung-Russell.

3. Les géantes bleues de la Population I accompagnant les nébuleuses et les nuages de Barnard, on a souvent cru qu'elles étaient nées de l'accrétion

de cette matière divisée. Cependant, aucune théorie plausible d'accrétion n'a pu être formulée. Le Petit Nuage de Magellan, qui renferme pourtant des nébuleuses et plus de gaz encore que le Grand, est dépourvu des géantes rouges et bleues caractéristiques de celui-ci. Si nous les faisons résulter de la contraction gravitationnelle des géantes rouges, c'est que la capture de cette matière est numériquement très insuffisante pour assurer leur rayonnement. Un tel mécanisme, invoqué dès 1848 par Mayer pour interpréter le rayonnement solaire, est encore plus inadéquat pour rendre compte de celui d'une géante bleue. Eddington a estimé le taux de capture d'une étoile de masse M, de rayon R, animée d'une vitesse v dans un milieu de densité ρ, à

$$\frac{dM}{dt} = \frac{2\pi GMR\rho}{v}.$$

Si nous considérons une géante ayant une masse 10 fois plus grande que celle du Soleil et un rayon 100 fois plus grand, se déplaçant à la vitesse de 6 km/s dans une nébuleuse de densité $\rho = 10^{-20}$ g/cm^3, valeur fortement surestimée, ce taux de capture serait de 9.10^{14} g/s. La vitesse maximale de la matière capturée est égale à $v = \sqrt{2\,GM/R}$, soit 200 km/s, ce qui représente une énergie cinétique de 2.10^{14} ergs/g. Le rayonnement résultant ne saurait donc excéder 2.10^{29} ergs/s, soit une valeur 10^4 fois moindre que la radiation solaire, alors qu'elle devrait être mille fois plus grande. C'est pourquoi nous attribuons ces étoiles à la rapide contraction gravitationnelle de géantes rouges nouvellement nées.

Les géantes rouges et bleues de la Population I n'y sont pas nées de la matière dispersée, mais y ont été incorporées en moins de 10^8 ans par la capture des Amas globulaires qui s'y sont ouverts et dispersés.

(1) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1298; *Cosmologie et Chimie*, 1 volume, 215 pages, Presses Universitaires de France, Paris, 1955.

(*Observatoire du Pic du Midi.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Équations aux discontinuités pour les systèmes linéaires homogènes à coefficients constants d'équations aux dérivées partielles.* Note (*) de M. **Jean Vaillant**, transmise par M. Henri Villat.

1. Systèmes linéaires homogènes et systèmes linéaires homogènes ne contenant que des dérivées d'ordre le plus élevé; transformation du problème. — 2. Résultats; propriétés des rayons. — 3. Exemple.

1. On utilisera des notations et les résultats d'une Note précédente [1].

On notera $x^{\dot\rho}$ les coordonnées d'un point de R^{n+2}, les indices grecs pointés varient de o à $n+1$: $0 \leqq \dot\rho \leqq n+1$; on posera souvent $n+1 = \star$; les indices latins pointés varient de 1 à $n+1$: $1 < \dot k < n+1$.

On considère une fonction vectorielle $\dot y(\dot x)$ sur R^{n+2}, à valeur dans R^m de composantes $\dot y^B(x^{\dot\rho})$; les $\dot y^B$ sont encore de classe C_{l-1}, $C_{l'}$ par morceaux; les discontinuités éventuelles se produisent à la traversée du plan $\dot P : \dot f(x^{\dot\alpha}) \equiv x^0 = 0$, le vecteur $\partial_{\dot\alpha}\dot f$ est désigné par $l_{\dot\alpha}$: $l_{\dot 0} = 1$, $l_{\dot k} = 0$.

L'étude d'un système linéaire homogène à coefficients constants ne contenant que des dérivées d'ordre le plus élevé est celle du système [1] :

$$P_B^{\dot\alpha_1\dot\alpha_2\ldots\dot\alpha_l, A}\partial_{\dot\alpha_1\dot\alpha_2\ldots\dot\alpha_l}\dot y^B = 0, \tag{1}$$

où les P sont complètement symétriques en α.

Étudions les solutions du type (2) : $\dot y^B(x^{\dot\rho}) = y^B(x^\rho)\,e^{x^{n+1}}$, où $y^B(x^\rho)$ est la restriction de $\dot y^B$ au $(n+1)$-plan Q d'équation $x^{n+1} = 0$, c'est-à-dire la valeur de $\dot y^B$ pour la projection x de $\dot x$ sur Q. En remplaçant dans (1) et mettant en évidence l'indice $\star$, on trouve le système

$$e^{x^\star}\Big(P_B^{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_l, A}\partial_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_l}y^B + \ldots + C_l^q P_B^{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_{l-q}\overbrace{\star\star\ldots\star}^{q\text{ fois}}, A}\partial_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_{l-q}}y^B + \ldots + P_B^{\star\star\ldots\star, A}y^B\Big) = 0,$$

où C_l^q est un nombre de combinaisons.

En simplifiant, on a un système linéaire homogène à coefficients constants (3). La recherche de solutions du type (2) dans R^{n+2} d'un système linéaire homogène ne contenant que des dérivées d'ordre le plus élevé (1) est donc équivalente à la recherche des solutions du système linéaire homogène quelconque (3) dans R^{n+1}.

La recherche des discontinuités à travers $\dot{P}$ des solutions (2) du système (1) est équivalente à la recherche des discontinuités à travers P ($x^0 = 0$, $x^* = 0$) des solutions du système (3) et

$$\dot{Y}^{B}_{r} \text{ (relatif à } \dot{x}) = Y^{B}_{r} \text{ (relatif à } x)\, e^{cx^{n+1}}.$$

En résumé, étant donné un système quelconque linéaire homogène à coefficients constants, on lui associera un système linéaire homogène ne contenant que des dérivées d'ordre le plus élevé construit à partir de ces coefficients et l'étude du premier système est ramenée à celle du second.

2. On appliquera au système (1) les résultats de la Note [1]. On trouve principalement les résultats suivants pour le système (3).

a. Soit

$$\dot{H} \equiv \text{dét}\left(P^{\dot{\alpha}_1\dot{\alpha}_2\ldots\dot{\alpha}_t} l_{\dot{\alpha}_1} l_{\dot{\alpha}_2}\ldots l_{\dot{\alpha}_t}\right);$$

supposons que

$$\dot{H} = \dot{H}_1^{\gamma_1}\dot{H}_2^{\gamma_2}\ldots\dot{H}_q^{\gamma_q},$$

où les polynomes $\dot{H}_1$, $\dot{H}_2$, ..., $\dot{H}_q$ sont des polynomes sur R, homogènes distincts, irréductibles.

$\dot{P}$ est un plan caractéristique, si $\dot{P}$ est une variété intégrale de l'équation aux dérivées partielles $\dot{H} = 0$; nous supposerons dans la suite que $\dot{P}$ satisfait à $\dot{H}' = 0$, où $\dot{H}'$ est un des $\dot{H}_r$ et que $\dot{P}$ n'annule aucun des autres $\dot{H}_r$. Nous supposerons de plus que $d\dot{H}'/dl_\alpha$ n'est pas nul pour $\dot{P}$. Il en résulte que, si l'on pose

$$\dot{H}(l_* = 0) \equiv H \qquad \text{et} \qquad \dot{H}'(l_* = 0) \equiv \dot{H}',$$

P satisfait aux équations $H = 0$ et $H' = 0$ qui ne dépendent que des parties principales des équations du système (3) et qu'on a supposé $dH'/dl_\alpha \neq 0$ sur P.

b. On définit à partir de $\dot{H}$ et de $\dot{H}'$ les notions de *corangs* et de multiplicités associées. Chaque cas de la classification qu'on obtient contient le cas analogue de la classification obtenue à partir de H et H', mais avec des conditions supplémentaires relatives aux coefficients « non principaux », tels que $P^{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_{t-q}\overbrace{*\,*\ldots*}^{q \text{ fois}}}$.

c. Le théorème de la Note précédente [1] s'applique de même. Les discontinuités se propagent le long de rayons qui sont dans P les trajectoires des vecteurs $l^\alpha = dH'/dl_\alpha$.

3. Prenons l'exemple d'une caractéristique de corang k_1, k_2 et $k_3 = 0$, de multiplicités χ_1 et χ_2, posons $l^\star \equiv d\dot{\mathrm{H}}'/d\dot{l}_*$, on a sur P le système suivant d'équations différentielles linéaires homogènes :

$$(a)\quad \left\{\begin{aligned} & l^{\alpha_1} l^{\alpha_2} \ldots l^{\alpha(\chi_1+\chi_2)} \partial_{\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_{(\chi_1+\chi_2)}} \mathrm{Y}_l^{\overline{\overline{\mathrm{D}}}} + \ldots \\ & \quad + \mathrm{C}^q_{\chi_1+\chi_2} l^{\alpha_1} l^{\alpha_2} \ldots l^{\alpha(\chi_1+\chi_2-q)} \overbrace{l^\star l^\star \ldots l^\star}^{q \text{ fois}} \partial_{\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_{(\chi_1+\chi_2-q)}} \mathrm{Y}_l^{\overline{\overline{\mathrm{D}}}} + \ldots + \underbrace{l^\star l^\star \ldots l^\star}_{\chi_1+\chi_2 \text{ fois}} \mathrm{Y}_l^{\overline{\overline{\mathrm{D}}}} = 0, \\ & \qquad \text{avec} \quad k_2 \geqq \overline{\overline{\mathrm{D}}} \geqq 1; \end{aligned}\right.$$

$$(b)\quad \left\{\begin{aligned} & l^{\alpha_1} l^{\alpha_2} \ldots l^{\alpha\chi_1} \partial_{\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_{\chi_1}} \mathrm{Y}_l^{\hat{\hat{\mathrm{C}}}} + \ldots \\ & \quad + \mathrm{C}^q_{\chi_1} l^{\alpha_1} l^{\alpha_2} \ldots l^{\alpha\chi_1-q} \overbrace{l^\star l^\star \ldots l^\star}^{q \text{ fois}} \partial_{\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_{\chi_1-q}} \mathrm{Y}_l^{\hat{\hat{\mathrm{C}}}} + \ldots + \underbrace{l^\star l^\star \ldots l^\star}_{\chi_1 \text{ fois}} \mathrm{Y}_l^{\hat{\hat{\mathrm{C}}}} \\ & \quad = \frac{\mathrm{B}^{12\ldots(\overline{\overline{\mathrm{D}}}-1)\hat{\hat{\mathrm{C}}}(\overline{\overline{\mathrm{D}}}+1)\ldots k_2}_{12\ldots\ldots\ldots\ldots k_2}}{\mathrm{B}^{12\ldots\ldots\ldots\ldots k_2}_{12\ldots\ldots\ldots\ldots k_2}} \Big[l^{\alpha_1} l^{\alpha_2} \ldots l^{\alpha\chi_1} \partial_{\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_{\chi_1}} \mathrm{Y}_l^{\overline{\overline{\mathrm{D}}}} + \ldots \\ & \qquad + \mathrm{C}^q_{\chi_1} l^{\alpha_1} l^{\alpha_2} \ldots l^{\alpha(\chi_1-q)} l^\star l^\star \ldots l^\star \partial_{\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_{(\chi_1-q)}} \mathrm{Y}_l^{\overline{\overline{\mathrm{D}}}} + \ldots \\ & \qquad + \underbrace{l^\star l^\star \ldots l^\star}_{\chi_1 \text{ fois}} \mathrm{Y}_l^{\overline{\overline{\mathrm{D}}}} \Big], \\ & \qquad \text{avec} \quad k_1 \geqq \hat{\hat{\mathrm{C}}} > k_2; \end{aligned}\right.$$

$$(c)\qquad \mathrm{Y}_l^{\hat{\mathrm{C}}} = \frac{\mathrm{A}^{12\ldots(\overline{\mathrm{D}}-1)\hat{\mathrm{C}}(\overline{\mathrm{D}}+1)\ldots k_1}_{12\ldots\ldots\ldots\ldots k_1}}{\mathrm{A}^{1\ldots\ldots\ldots\ldots k_1}_{1\ldots\ldots\ldots\ldots k_1}} \mathrm{Y}_l^{\overline{\mathrm{D}}}, \qquad \text{avec} \quad m \geqq \hat{\mathrm{C}} > k_1 \quad \text{et} \quad k_1 \geqq \overline{\mathrm{D}} \geqq 1.$$

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) J. VAILLANT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 628.

GÉOMÉTRIE. — *Structures presque tangentes sur les variétés différentiables.* Note (*) de M. **Hermes A. Eliopoulos**, transmise par M. Henri Villat.

Définition de structures presque tangentes. Bases adaptées. Connexions presque tangentes. Classe de cohomologie caractéristique. Groupe d'holonomie.

1. Nous considérons une variété différentiable V_{2n} de classe C^∞. Au point $x \in V_{2n}$ nous désignerons par T_x l'espace vectoriel tangent à V_{2n}, par T_x^c son complexifié. Supposons donné sur V_{2n} un champ différentiable C^∞ d'opérateurs linéaires J_x tel qu'en chaque point $x \in V_{2n}$; 1° J_x transforme l'espace T_x^c dans lui-même; 2° il est de *rang n* partout; 3° il satisfait la relation $J_x^2 = 0$. Nous dirons dans ce cas que V_{2n} est munie d'une *structure presque tangente.* Si $J_x T_x^c$ est l'image de T_x^c, on a

$$J_x V_x^c = J_x^{-1}(0),$$

où $J_x^{-1}(0)$ est le noyau de J_x et aussi l'espace des vecteurs propres de J_x.

Une base (e_α, e_{α^*}) $(\alpha = 1, \ldots, n$ et $\alpha^* = \alpha + n)$ sera appelée base *adaptée* à la structure presque tangente si (e_{α^*}) est une base d'un supplémentaire V_x de JT_x^c par rapport à T_x^c, et $Je_{\alpha^*} = e_\alpha$.

Si $(e_{\alpha'}, e_{\alpha'^*})$ est une autre base adaptée, on a

$$e_{\alpha'} = A_{\alpha'}^{\beta} e_\beta, \qquad e_{\alpha'^*} = B_{\alpha'^*}^{\beta} e_\beta + A_{\alpha'^*}^{\beta^*} e_{\beta^*},$$

où $A_{\alpha'}^{\beta} = A_{\alpha'^*}^{\beta^*}$ et $A = (A_{\alpha'}^{\beta})$, $B = (B_{\alpha'^*}^{\beta})$ sont des matrices d'ordre n, A étant régulière. La matrice de transformation pour les bases adaptées est de la forme

$$\alpha = \begin{pmatrix} A & 0 \\ B & A \end{pmatrix}.$$

Par rapport à des bases adaptées le tenseur F_i^j associé à l'opérateur J a pour composantes :

$$F_\alpha^\beta = F_\alpha^{\beta^*} = F_{\alpha^*}^{\beta^*} = 0, \qquad F_{\alpha^*}^{\beta} = \delta_\alpha^\beta = \delta_{\alpha^*}^{\beta^*}$$

(tout indice latin = 1, ..., $2n$; tout indice grec = 1, ..., n).

2. Soit $G\binom{n}{nn}$ le sous-groupe de GL $(2n, C)$ constitué par les matrices α considérées dans 1. L'ensemble $E_T(V_{2n})$ des bases adaptées relatives aux différents points de V_{2n} admet une structure naturelle d'espace fibré principal de base V_{2n}, de groupe structural $G\binom{n}{nn}$.

Nous appellerons connexion presque tangente toute connexion infinitésimale (1) définie sur l'espace fibré $E_T(V_{2n})$. Considérons un recouvrement de V_{2n} par des ouverts munis de sections locales de $E_T(V_{2n})$. La connexion peut être définie par une forme locale sur chaque ouvert U,

à valeurs dans l'algèbre de Lie de $G\binom{n}{nn}$, représentée par une matrice (π_i^j) dont les éléments sont des formes locales à valeurs complexes. La matrice de la connexion a donc la forme

$$\begin{pmatrix} \pi_\beta^\alpha & 0 \\ \pi_{\beta^*}^\alpha & \pi_{\beta^*}^{\alpha^*} = \pi_\beta^\alpha \end{pmatrix}.$$

On a

$$\nabla F_\beta^\alpha = -\pi_\beta^{\alpha^*} = 0, \qquad \nabla F_{\beta^*}^{\alpha^*} = \pi_\beta^{\alpha^*} = 0, \qquad \nabla F_{\beta^*}^\alpha = \pi_\beta^\alpha - \pi_{\beta^*}^{\alpha^*} = 0, \qquad \ldots.$$

THÉORÈME 1. — *La différentielle absolue du tenseur F_i^j par rapport à la connexion presque tangente est nulle.*

3. $E_T(V_{2n})$ peut être considéré comme un sous-espace de l'espace $E_C(V_{2n})$ des bases complexes. Une connexion presque tangente détermine canoniquement une connexion linéaire complexe avec laquelle nous l'identifierons. Inversement, considérons une connexion linéaire complexe et un recouvrement de V_{2n} par des ouverts munis des sections locales de $E_T(V_{2n})$. La connexion peut être définie par une forme locale sur chaque ouvert, à valeurs dans l'algèbre de Lie de $GL(2n, C)$, représentée par une matrice (ω_i^j) dont les éléments sont des formes de Pfaff locales à valeurs complexes. Pour que la connexion donnée puisse être identifiée à une connexion presque tangente il faut et il suffit que (ω_i^j) appartienne à l'algèbre de Lie du groupe structural $G\binom{n}{nn}$ de $E_T(V_{2n})$, c'est-à-dire

$$\omega_\alpha^\beta = \omega_{\alpha^*}^{\beta^*}, \qquad \omega_\alpha^{\beta^*} = 0$$

En comparant avec les relations de 2, nous énoncerons :

THÉORÈME 2. — *Pour qu'une connexion linéaire complexe puisse être identifiée à une connexion presque tangente, il faut et il suffit que le tenseur (F_i^j) soit à différentielle absolue nulle par rapport à cette connexion.*

4. Étant donnée une connexion presque tangente, la forme de courbure de la connexion est la 2-forme tensorielle

$$\Omega_i^j = d\pi_i^j + \pi_l^j \wedge \pi_i^l.$$

La matrice de courbure est

$$\begin{pmatrix} \Omega_\alpha^\beta & 0 \\ \Omega_{\alpha^*}^\beta & \Omega_{\alpha^*}^{\beta^*} \end{pmatrix},$$

où $\Omega_\alpha^\beta = \Omega_{\alpha^*}^{\beta^*}$. On en déduit en particulier, par contraction sur α et β,

$$\Omega_\alpha^\alpha = d\pi_\alpha^\alpha \qquad \text{ou} \qquad \Omega_{\alpha^*}^{\alpha^*} = d\pi_{\alpha^*}^{\alpha^*}, \qquad \Omega_\alpha^\alpha = \Omega_{\alpha^*}^{\alpha^*} = \frac{1}{2}\Omega_i^i.$$

Au moyen d'un recouvrement de V_{2n} par des voisinages munis de sections locales de $E_T(V_{2n})$, on voit que $\psi = \Omega_\alpha^\alpha = d\pi_\alpha^\alpha$ est une 2-forme à valeurs scalaires. Nous dirons que ψ est la 2-forme *caractéristique* de la connexion presque tangente; ψ est fermée.

THÉORÈME 3. — *Les 2-formes caractéristiques de toutes les connexions presque tangentes appartiennent à une même classe de cohomologie de degré 2.*

5. Le groupe d'holonomie d'une connexion presque tangente de V_{2n} est sous-groupe du groupe structural $G\binom{n}{nn}$ de l'espace fibré $E_T(V_{2n})$ [1]. Inversement, soit V_{2n} une variété différentiable munie d'une connexion linéaire complexe. Supposons qu'en un point $x \in V_{2n}$ il existe une base complexe B_x pour laquelle le groupe d'holonomie ψ_{B_x} de la connexion en B_x soit sous-groupe de $G\binom{n}{nn}$. Considérons au point x le tenseur dont les composantes par rapport à la base B_x sont $F_\alpha^\beta = F_\alpha^{\beta^*} = F_{\alpha^*}^{\beta^*} = 0$, $F_{\alpha^*}^\beta = \delta_\alpha^\beta$. Il est invariant par ψ_{B_x} et ses composantes satisfont $F_k^j F_i^k = 0$. Par transport sur V_{2n} on en déduit un tenseur (F_i^j), défini sur toute la variété, et à différentielle absolue nulle [1]. La relation $F_k^j F_i^k = 0$ reste vraie en tout point de V_{2n}. On définit ainsi une structure presque tangente sur V_{2n}. La différentielle absolue de (F_i^j) étant nulle, d'après le théorème 2, la connexion donnée peut être identifiée à une connexion presque tangente.

Pour étudier le groupe d'holonomie restreint σ de V_{2n} nous passerons, sans changer les notations, au revêtement universel de la variété initiale. Désignons par $SG\binom{n}{nn}$ le sous-groupe invariant de $G\binom{n}{nn}$ constitué des éléments de $G\binom{n}{nn}$ pour qui dét $A = 1$. Soit B_{x_0} une base adaptée au point $x_0 \in V_{2n}$. Supposons que le groupe σ qui est un sous-groupe de $G\binom{n}{nn}$ soit sous-groupe de $SG\binom{n}{nn}$, il en est alors de même en tout point de $E_T(V_{2n})$. Soit t_0 le tenseur covariant d'ordre n défini au point x_0, dont les composantes par rapport à B_{x_0} sont

$$t^0_{i_1\ldots i_n} = \varepsilon^{1^*2^*\ldots n^*}_{i_1 i_2\ldots i_n},$$

t_0 est invariant par $\sigma_{B_{x_0}}$. Par transport, t_0 donne naissance à un tenseur t défini sur V_{2n} à différentielle absolue nulle. Si U est un ouvert de V_{2n} muni d'une section locale de $E_T(V_{2n})$, il existe une fonction différentiable e^f à valeurs complexes non nulle définie sur U, telle qu'on ait par rapport à la section locale

$$t_{i_1\ldots i_n} = \varepsilon^{1^*\ldots n^*}_{i_1\ldots i_n} e^f.$$

On a

$$\nabla t_{i_1\ldots i_n} = e^f \{ df - \pi^{\alpha^*}_{\alpha^*} \} \varepsilon^{1^*\ldots n^*}_{i_1\ldots i_n} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \pi^\alpha_\alpha = \pi^{\alpha^*}_{\alpha^*} = df.$$

L'inverse est aussi vrai. Nous énoncerons :

THÉORÈME 4. — *Pour qu'une variété à connexion presque tangente admette un groupe d'holonomie σ sous-groupe de $SG\binom{n}{nn}$ il faut et il suffit que la forme caractéristique ψ de la connexion soit nulle.*

(*) Séance du 24 septembre 1962.

[1] A. LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*, Cremonèse, 1955.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Plongements de connexions*. Note (*) de M. **Daniel Lehmann**, transmise par M. Henri Villat.

Une variété riemannienne induit une structure riemannienne sur toute sous-variété régulièrement plongée. Nous voulons expliciter et généraliser cette situation en termes de connexions sur les espaces fibrés.

Toutes les variétés et les applications considérées seront de classe C^∞. On notera P (base U, projection p, groupe H) et Q (base V, projection q, groupe G) deux espaces fibrés principaux différentiables, f un morphisme de U dans V, Qf (projection p') l'image réciproque de Q par f, $\tilde{f}$ l'application canonique de Qf dans Q. On supposera que H est un sous-groupe de Lie fermé de G(algèbres de Lie $\mathcal{G}$ et $\mathcal{H}$, application canonique de $\mathcal{G}$ sur $\mathcal{G}/\mathcal{H}$ notée Π). Si $\mathcal{M}$ désigne un supplémentaire de $\mathcal{H}$ dans $\mathcal{G}$, on notera $\Pi_{\mathcal{H}}$ (resp. $\Pi_{\mathcal{M}}$) la projection de $\mathcal{G}$ sur $\mathcal{H}$ (resp. sur $\mathcal{M}$) parallèlement à $\mathcal{M}$ (resp. à $\mathcal{H}$).

On dira que (U, V, f) vérifie la condition R. D. (« rétracte par déformations ») si U et V sont dénombrables à l'infini et s'il existe un morphisme r de V dans U tel que $r \circ f =$ identité dans U, et $f \circ r$ soit homotope à l'identité dans V.

1. Plongements d'espaces fibrés. — On appellera « *plongement* de P dans Q » un couple d'applications (f, ρ) où f est un morphisme de U dans V, et ρ un plongement régulier de P dans Qf vérifiant

$$p' \circ \rho = p \quad \text{et} \quad \rho(\zeta h) = \rho(\zeta).h, \quad \forall \zeta \in P, \quad \forall h \in H.$$

Deux plongements (f, ρ) et (g, σ) seront dits « *isomorphes* » si $f = g$ et s'il existe un G-automorphisme α de Q tel que $\alpha \circ \tilde{f} \circ \rho = \tilde{f} \circ \sigma$.

Proposition 1. — *Si* (U, V, f) *vérifie* R. D., *deux plongements* (f, ρ) *et* (f, σ) *de* P *dans* Q *sont toujours isomorphes.*

2. Formes de plongement. — On se donne un plongement (f, ρ) de P dans Q, et une forme de connexion ω sur Q. On appellera « forme de plongement de P dans [Q, ω, (f, ρ)] » la 1-forme Pl sur P, image réciproque de $\Pi \circ \omega$ par $\tilde{f} \circ \rho$.

Proposition 2 :

a. Pl $(d\zeta) = 0$ *pour tout vecteur* $d\zeta$ *vertical.*

b. Pl $(d\zeta . h) = \overline{\text{ad}}(h^{-1})$. Pl $(d\zeta)$, $\forall d\zeta$ *tangent à* P, $\forall h \in$ H.

[$\overline{\text{ad}}$ *représente l'unique représentation linéaire de* H *dans* $\mathcal{G}/\mathcal{H}$ *définie à partir de la représentation linéaire adjointe* ad *de* G *dans* $\mathcal{G}$ *par* $\overline{\text{ad}}(h) \circ \Pi = \Pi \circ \text{ad}(h)$, $\forall h \in$ H.]

(Pl représente une généralisation de la seconde forme fondamentale des sous-variétés d'une variété riemannienne). Si Pl $= 0$, on dira que (f, ρ) est un plongement « *affine* » de P dans (Q, ω).

3. Connexions induites. — En plus de P, Q, ω, (f, ρ), on se donne un supplémentaire $\mathfrak{M}$ de $\mathcal{H}$ dans $\mathcal{G}$. Notons ω' (resp. $\mathrm{Pl}_{\mathfrak{M}}$) la 1-forme sur P, image réciproque de $\Pi_{\mathcal{H}}\circ\omega$ (resp. de $\Pi_{\mathfrak{M}}\circ\omega$) par $\tilde{f}\circ\rho$. Une condition nécessaire et suffisante pour que ω' soit une forme de connexion sur P est que $[\mathcal{H}, \mathfrak{M}]\subset\mathfrak{M}$ On supposera désormais que G/H est réductif et que $\mathfrak{M}$ vérifie $[\mathcal{H}, \mathfrak{M}]\subset\mathfrak{M}$. La connexion ω' sera dite « induite par $(\omega, (f, \rho), \mathfrak{M})$ ».

Proposition 3. — *ω' étant induite par $(\omega, (f, \rho), \mathfrak{M})$, les formes de courbure $\Omega = D\omega$ et $\Omega' = D'\omega'$ vérifient*

$$\Omega(\tilde{f}\circ\rho) = \Omega' + D'\mathrm{Pl}_{\mathfrak{M}} + [\mathrm{Pl}_{\mathfrak{M}}, \mathrm{Pl}_{\mathfrak{M}}],$$

Si $D'\mathrm{Pl}_{\mathfrak{M}} + [\mathrm{Pl}_{\mathfrak{M}}, \mathrm{Pl}_{\mathfrak{M}}] = 0$, *on dira que (f, ρ) est un plongement* « développable » *de* (P, ω') *dans* (Q, ω).

Proposition 4. — *Si* (U, V, *f*) *vérifie* R. D. *et si* (f, ρ) *est un plongement développable de* (P, ω') *dans* (Q, ω), *il existe une connexion* ω_1 *sur* Q *ayant même courbure que* ω, *telle que* (f, ρ) *soit un plongement affine de* (P, ω') *dans* (Q, ω_1).

Proposition 5 (Gauss-Codazzi). — On se donne une connexion ω' sur P, un plongement (f, ρ) de P dans Q, et une 1-forme $\mathrm{Pl}_{\mathfrak{M}}$ sur P à valeurs dans $\mathfrak{M}$, telle que $\Pi\circ\mathrm{Pl}_{\mathfrak{M}}$ ait les propriétés *a* et *b* de la proposition 2.

Si (U, V, *f*) *vérifie* R. D., *il existe une connexion* ω *sur* Q *telle que* ω' *soit induite par* $(\omega, (f, \rho), \mathfrak{M})$, *et telle que* $\mathrm{Pl} = \Pi\circ\mathrm{Pl}_{\mathfrak{M}}$ *soit la forme de plongement de* P *dans* Q.

Une condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe une telle connexion ω *à courbure nulle, est que les données vérifient en outre* $\Omega' + D'\mathrm{Pl}_{\mathfrak{M}} + [\mathrm{Pl}_{\mathfrak{M}}, \mathrm{Pl}_{\mathfrak{M}}] = 0$.

4. Cas des connexions linéaires. — On supposera que *f est un plongement régulier* de U dans V permettant d'identifier U à une partie de V, et l'espace $T_x(U)$ tangent à U en x à un sous-espace de l'espace $T_x(V)$ tangent à V en x. Posons $\dim U = m$ et $\dim V = n$. $(m < n)$. Prenons pour P (resp. Q) le fibré des repères de U (resp. V) et identifions $H = GL(m, R)$ au sous-groupe de $G = GL(n, R)$ formé par les matrices carrées inversibles d'ordre n telles que $a_{ij} = \delta_{ij}$ pour $i > m$ ou $j > m$. $\mathcal{H}$ s'identifiant alors au sous-espace des matrices carrées d'ordre n telles que $a_{ij} = 0$ pour $i > m$ ou $j > m$, prenons pour $\mathfrak{M}$ l'espace des matrices de $\mathcal{G}$ vérifiant $a_{ij} = 0$ pour $(i \leq m$ et $j \leq m)$. Soient $X_{m+1}, \ldots, X_n$ $n - m$ champs de vecteurs tangents à V et définis sur U, tels qu'en tout point x de U, $X_{m+1}(x), \ldots, X_n(x)$ forment une base d'un espace $N_x(U)$, supplémentaire de $T_x(U)$ dans $T_x(V)$. Prenons pour ρ l'application qui à tout repère ζ de U en x, associe le repère en x de V obtenu en complétant ζ par $X_{m+1}(x), \ldots, X_n(x)$.

Notons : D (U) l'anneau des fonctions différentiables sur U;

T (U) [resp. $T_U(V)$; resp. N (U)] le D (U)-module des champs de vecteurs tangents à U (resp. tangents à V et ayant leur origine dans U; resp. engendré par $X_{m+1}, \ldots, X_n$);

p_U (resp. p_N) la projection de $T_U(V)$ sur $T(U)$ [resp. sur $N(U)$] parallèlement à $N(U)$ [resp. $T(U)$].

Proposition 6. — Soit $(X, Y) \to D_X Y$ (resp. $(X, Y) \to D'_X Y$) la dérivation covariante sur $T(V)$ [resp. sur $T(U)$] associée à une forme de connexion ω sur Q (resp. à la forme ω' induite sur P par $(\omega, (f, \rho), \mathcal{M})$).

a. $\forall X, Y \in T(U)$, $p_U(D_X Y) = D'_X Y$.

b. L'application $(X, Y) \xrightarrow{\mathfrak{P}l} p_N(D_X Y)$ *de* $(T(U))^2$ *dans* $N(U)$ *est bilinéaire. Il est « équivalent » de se donner* $\mathfrak{P}l$ *ou* Pl *au sens suivant : il existe une correspondance biunivoque naturelle* [$\mathcal{M}$ *et* (f, ρ) *étant fixés*] *entre les applications bilinéaires de* $(T(U))^2$ *dans* $N(U)$, *et les* 1-*formes sur* P *à valeurs dans* $\mathcal{G}/\mathcal{H}$ *qui satisfont aux propriétés a et b de la proposition* 2. *En particulier*

$$(\mathfrak{P}l = 0) \iff (\mathrm{Pl} = 0).$$

c. Les tenseurs de courbure R *et* R' *de* V *et* U *vérifient* : $\forall X, Y, Z \in T(U)$.

$$R(X, Y).Z = R'(X, Y).Z + (d\mathfrak{P}lZ)(X, Y) + (\mathfrak{P}l \wedge D'Z)(X, Y);$$

avec les notations

$$\begin{cases} (d\mathfrak{P}lZ)(X, Y) = D_X[\mathfrak{P}l(Y, Z)] - D_Y[\mathfrak{P}l(X, Z)] - \mathfrak{P}l([X, Y], Z), \\ (\mathfrak{P}l \wedge D'Z)(X, Y) = \mathfrak{P}l(X, D'_Y Z) - \mathfrak{P}l(Y, D'_X Z). \end{cases}$$

Proposition 7. — *Si la connexion sur* V *a une torsion nulle* $(\mathrm{Pl} = 0) \iff$ (*Toute géodésique de* U *est géodésique de* V).

5. Cas des connexions riemanniennes. — Proposition 6 *bis*. — Les notations du paragraphe 4 étant conservées, supposons que (D, ω) soit la connexion de Levi Civita d'une métrique riemannienne sur V.

Si en tout point x *de* U, $N_x(U)$ *est le supplémentaire* normal *de* $T_x(U)$ *dans* $T_x(V)$, (D', ω') *est alors la connexion de Levi Civita de la structure riemannienne induite par* V *sur* U.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(*Institut de Mathématiques, Strasbourg.*)

THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Codes autocorrecteurs de redondance* $m/(2m+1)$ (*). Note de M. **C. Michael Melas**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les exposants des termes des polynomes associés à certains codes de redondance $m/(2m+1)$ forment un « ensemble différentiel ». La « distance » du code est reliée au nombre d'éléments de cet ensemble.

Définition. — *Un ensemble différentiel* D_r (« difference set ») *est un ensemble d'entiers distincts tel que les différences de deux de ces entiers*, mod n *représentent, exactement r fois, tous les entiers de* 1 *à* $n-1$ (1).

Les ensembles d'entiers $\overline{D}_1$ étudiés ici seront ceux pour lesquels $r=1$, mod 2 tels que les différences de deux de ces entiers, mod n, représentent un nombre impair de fois tous les entiers de 1 à $n-1$. Ce sont donc des généralisations des ensembles D_r.

Un code autocorrecteur de redondance $m/(2m+1)$ sera représenté par un polynome $F(x)$ de degré m et appartenant à l'exposant $2m+1$ (2), $F(x)$ étant un élément de l'anneau $K(x)$ des polynomes dont les coefficients appartiennent au corps $K(2)$ de caractéristique 2.

Théorème 1. — *Les exposants des termes de* $F(x)G(x)$, *où* $G(x)$ *est un polynome arbitraire de* $K(x)$, *d'un nombre impair de termes, forment un ensemble* $\overline{D}_1$ *si et seulement si :*

1° $F(x)$ *est de degré m et appartient à l'exposant* $n=2m+1$;

2° $F(x)$ *n'admet pas, dans son corps de rupture, simultanément les racines* a^p *et* a^{-p} *pour tout entier* p, mod n.

En effet, si $F(x)$ satisfait aux conditions 1° et 2°, on peut écrire

$$(1)\qquad (1+x)\,(F(x)\,(F(x^{-1}))=(1+x^{2m+1})\,x^{-m},$$

d'où

$$(2)\qquad F(x)\,F(x^{-1})=\sum_{i=-m}^{+m} x^i.$$

Le produit $F(x)\,F(x^{-1})$ a pour exposants toutes les différences possibles des exposants de $F(x)$. L'addition étant effectuée mod 2, les entiers de $-m$ à $+m$ ou de 1 à $n-1$ (mod n) doivent être les exposants d'un nombre impair de termes du produit $F(x)\,F(x^{-1})$.

Si $G(x)$ a un nombre impair de termes, donc n'admet pas $1+x$ comme facteur, la multiplication de (2) par $G(x)\,G(x^{-1})$ ne change pas la partie droite de (2), si les exposants sont pris mod n. Les exposants des termes de $F(x)\,G(x)$ forment donc également un ensemble $\overline{D}_1$.

Réciproquement, les éléments de tout ensemble $\overline{D}_1$ forment les exposants d'un polynome H (x), satisfaisant à la relation $H(x)\,H(x^{-1}) = \sum_{i=0}^{i=(n-1)} x^i$, si H (x) n'est pas divisible par $1 + x$, et si au moins un de ses facteurs appartient à l'exposant $n = 2m + 1$. Le polynome, de degré minimal m, doit satisfaire à (2) par symétrie, donc à la condition 2° du théorème.

THÉORÈME 2. — *Un entier n est le module d'un ensemble $\overline{D}_1$ s'il satisfait aux conditions suivantes :*

1° *n est premier, ou puissance d'un nombre premier;*

2° *L'entier 2 appartient à un exposant impair,* mod *n;*

3° *L'indice de* 2 (mod n) *est pair.*

Soit $(1 + x)\prod_{j=1}^{k} I_j(x)$ la décomposition de $1 + x^n$ en facteurs irréductibles dans K (2). Si n est premier, les polynomes $I_j(x)$ appartiennent à cet exposant et sont tous de degré d où n divise $2^d - 1$. Alors F (x) est de degré $m = k\,d$, donc n divise aussi $2^m - 1$.

La congruence

$$2^m - 1 \equiv 0 \qquad (\bmod\, n = 2m + 1) \tag{3}$$

est équivalente à

$$m\,(\operatorname{ind} 2) \equiv 0 \qquad (\bmod\, 2m) \tag{4}$$

qui exige que ind 2 soit pair.

La condition 2° du théorème 1 exige

$$2^s p \not\equiv -p \qquad (\bmod\, 2^d - 1) \tag{5}$$

condition qui ne peut être satisfaite que si d est impair.

L'entier d étant le degré minimal des polynomes appartenant à l'exposant n, il est également l'exposant auquel 2 appartient, mod n.

Parmi les entiers de 1 à 100, les neuf suivants satisfont aux conditions précédentes : 7, 23, 31, 47, 49, 71, 73, 79, 89.

On démontre de la même manière que les puissances des nombres premiers satisfaisant à 2° et 3° sont aussi les modules d'un ensemble $\overline{D}_1$. En effet, si $n' = n^v$, les polynomes $I_j(x)$ seront de degré $d.n^q$, où q prend les valeurs entières de 0 à $v - 1$.

D'après la définition de la « distance » D d'un code autocorrecteur [2], il est clair que la « distance » de F (x) est égale au plus petit nombre d'éléments des ensembles $\overline{D}_1$ associés à un même module n.

Une borne inférieure de cette « distance » est donnée par $D(D-1) \geq n-1$. De plus, si un terme de $H(x)\,H(x^{-1})$ d'exposant $a \neq 0$ est répété, il le sera au moins deux fois, ainsi que le terme d'exposant $-a$. On doit donc avoir la relation

$$D(D - 1) = n - 1 + 4k. \tag{6}$$

Les seules valeurs de D considérées ici sont impaires, puisque $\overline{D}_1$ ne peut avoir un nombre pair d'éléments. On démontre aisément que si F (x) est de « distance » $2t$, il est aussi de « distance » $2t+1$.

La table suivante indique le nombre d'erreurs $t = (D - 1)/2$ corrigées par le code en fonction de la longueur n du message, en appliquant la borne (6) :

n............	7	23	31	47	49	71	73	79	89
t............	1	3	3	5	4	5	6	5	6

(*) Séance du 17 septembre 1962.

(1) M. HALL Jr., *Proc. Amer. Math. Soc.*, 7, 1956, p. 975-986.

(2) C. M. MELAS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1491.

HYDRAULIQUE. — *Mise au point d'instruments pour la détermination graphique des caractéristiques principales d'un écoulement supercritique dans un canal courbe de section rectangulaire.* Note (*) de MM. **Fabien Sananes** et **Turhan Acatay**, transmise par M. Léopold Escande.

Pour la détermination du profil de la surface libre d'un écoulement à grande vitesse dans un canal courbé de section rectangulaire, le canal courbe est assimilé à une succession de tronçons rectilignes faisant entre eux un angle $d\theta$; chaque déviation entraîne d'après la théorie des fronts d'onde, l'apparition d'une onde d'exhaussement ou d'abaissement de valeur dh faisant un angle β, avec la berge. Si F_0 est le nombre de Froude de l'écoulement, h le tirant d'eau dans le canal et H_0 la charge à l'entrée, la théorie donne, dans l'hypothèse d'un canal horizontal et d'un écoulement sans perte de charge, les résultats suivants :

$$\sin\beta = \frac{1}{F_0} \qquad \text{et} \qquad \frac{dh}{d\theta} = \frac{2(H_0 - h)\sqrt{h}}{\sqrt{2H_0 - 3h}}.$$

En considérant les composantes de la vitesse normale et tangentielle au front d'onde : V_n et V_t et en adoptant les valeurs réduites suivantes :

$$\bar{V} = \frac{V}{\sqrt{2gH_0}}, \qquad \bar{V}_n = \frac{V_n}{\sqrt{2gH_0}}, \qquad \bar{V}_t = \frac{V_t}{\sqrt{2gH_0}},$$

on aboutit aux équations

(1) $$\frac{1}{\bar{V}}\frac{d\bar{V}}{d\theta} = \frac{\sqrt{1-\bar{V}^2}}{\sqrt{3\bar{V}^2 - 1}},$$

(2) $$\frac{\bar{V}_n^2}{\frac{1}{3}} + \frac{\bar{V}_t^2}{1} = 1$$

et

(3) $$\operatorname{tg}\beta = \frac{\bar{V}_n}{\bar{V}_t}$$

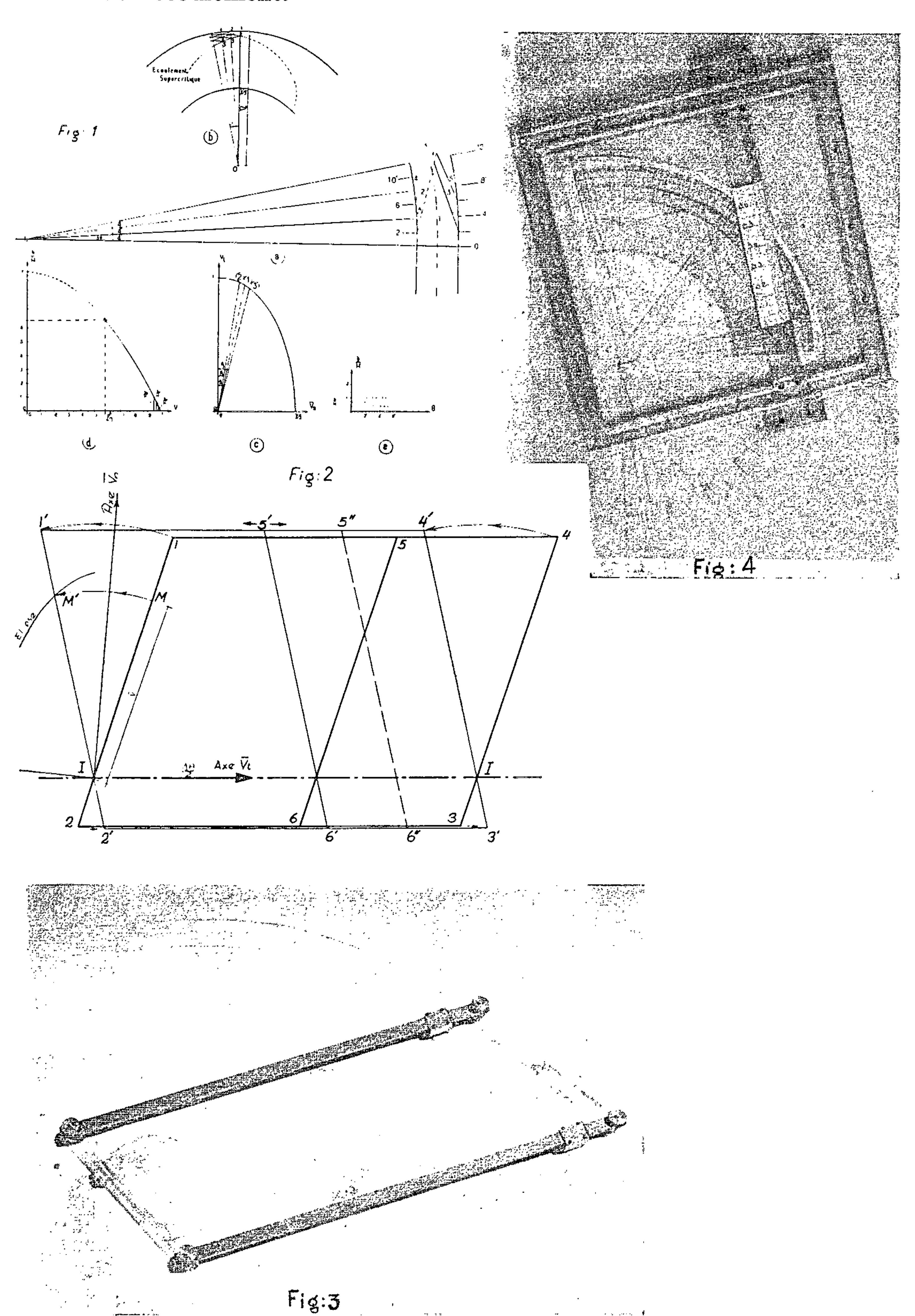
et l'expression de la charge totale H_0 se transforme en

(4) $$\frac{h}{H_0} = 1 - \bar{V}^2.$$

Donc, à partir des conditions initiales de l'écoulement et en se fixant une valeur de $d\theta$, l'équation (1) permet de déterminer $\bar{V}$, les équations (2) et (3) permettent alors la détermination de β, et l'équation (4) permet de calculer le tirant d'eau h après le passage de l'onde.

Or, la solution de l'équation (1) est représentée par une famille d'épicycloïdes comprises entre les cercles de rayon 1 et $1/\sqrt{3}$, l'équation (2) est l'équation d'une éllipse d'axes 1 et $1/\sqrt{3}$ et l'équation (3) permet de retrouver β sur le graphique. Enfin, l'équation (4) est l'équation d'une parabole. La méthode graphique consiste donc à tracer la famille d'épicycloïdes (1), l'ellipse (2) et la parabole (4) : grâce aux valeurs réduites,

ces courbes sont tracées une fois pour toutes indépendamment des conditions de l'écoulement.



On subdivise le canal en tronçons d'angle au centre $\Delta\theta$ et nous considérerons que les lignes de perturbation sont concentrées au milieu de chaque tronçon sur chacune des berges.

Les valeurs initiales de l'écoulement h_0 et H_0 permettent de définir la valeur réduite $\overline{V}_1$ qui, reportée sur la famille d'épicycloïdes détermine le point initial de la construction. Par ce point passent deux épicycloïdes dont les intersections avec le rayon vecteur écarté de l'angle $\Delta\theta$ du rayon vecteur initial déterminent les valeurs réduites $\overline{V}_2$ et $\overline{V}_3$ qui reportées sur l'ellipse permettent de déterminer les angles des fronts d'onde β_2 et β_3 partant de chaque berge au milieu du tronçon considéré. De plus, les valeurs de $\overline{V}_2$ et $\overline{V}_3$ portées sur la parabole permettent la détermination du nouveau tirant d'eau h après le passage de ces ondes. La construction se poursuit donc de tronçon en tronçon avec la complication croissante d'intersections d'ondes (*fig.* 1).

Le principe de la construction étant posé, nous avons réalisé un appareil très simple d'emploi, pour l'exécution rapide du graphique; cet appareil comprend deux parties principales réalisant chacune une opération distincte de la construction : tracé des fronts d'onde et détermination de la surélévation.

a. La première partie est un parallélogramme déformable (*fig.* 2) comportant un axe fixe II, matérialisé par deux pointes sur le dessin, et qui coïncide avec la direction du rayon du coude correspondant à la concentration des perturbations (I étant le centre de courbure du coude). A ce parallélogramme est ajouté le réseau d'épicycloïdes dont le centre est en I et dont le rayon vecteur initial fait un angle $\pi/2 - \Delta\theta/2$ avec II'. Puis, tracé sur un film transparent l'ellipse dont le centre est également fixé en I et dont le petit axe est confondu avec II' (*fig.* 3).

Le petit côté du parallélogramme déformable comporte un curseur mobile qui permet de repérer la longueur $IM = \overline{V}$ d'un point quelconque M du plan des èpicycloïdes correspondant à un tronçon de canal envisagé.

On déforme ensuite le parallélogramme en fixant le curseur pour retrouver une distance égale à $\overline{V}$ sur l'ellipse, à ce moment là, la direction du petit côté du parallélogramme fournit la direction du front d'onde au point de concentration du tronçon considéré. Un réglet mobile parallèle au petit côté permettra alors le tracé rapide de ce front d'onde.

b. La seconde partie de l'appareil est un coordinateur parabolique (*fig.* 4) permettant le passage du plan des $\overline{V}$ au plan des h/H_0. Pour faciliter l'opération, nous portons une parabole sur le plan des épicycloïdes en faisant coïncider les centres. La distances $\overline{V}$ est alors lue directement sur l'axe horizontal de la parabole grâce à un réglet mobile comportant une échelle h/H_0 qui par lecture directe sur la parabole donne la valeur de h. correspondante.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

ASTROPHYSIQUE. — *Variation spectrale de la naine rouge* HD 119850. Note (*) de M. **Robert Kandel**, présentée par M. André Danjon.

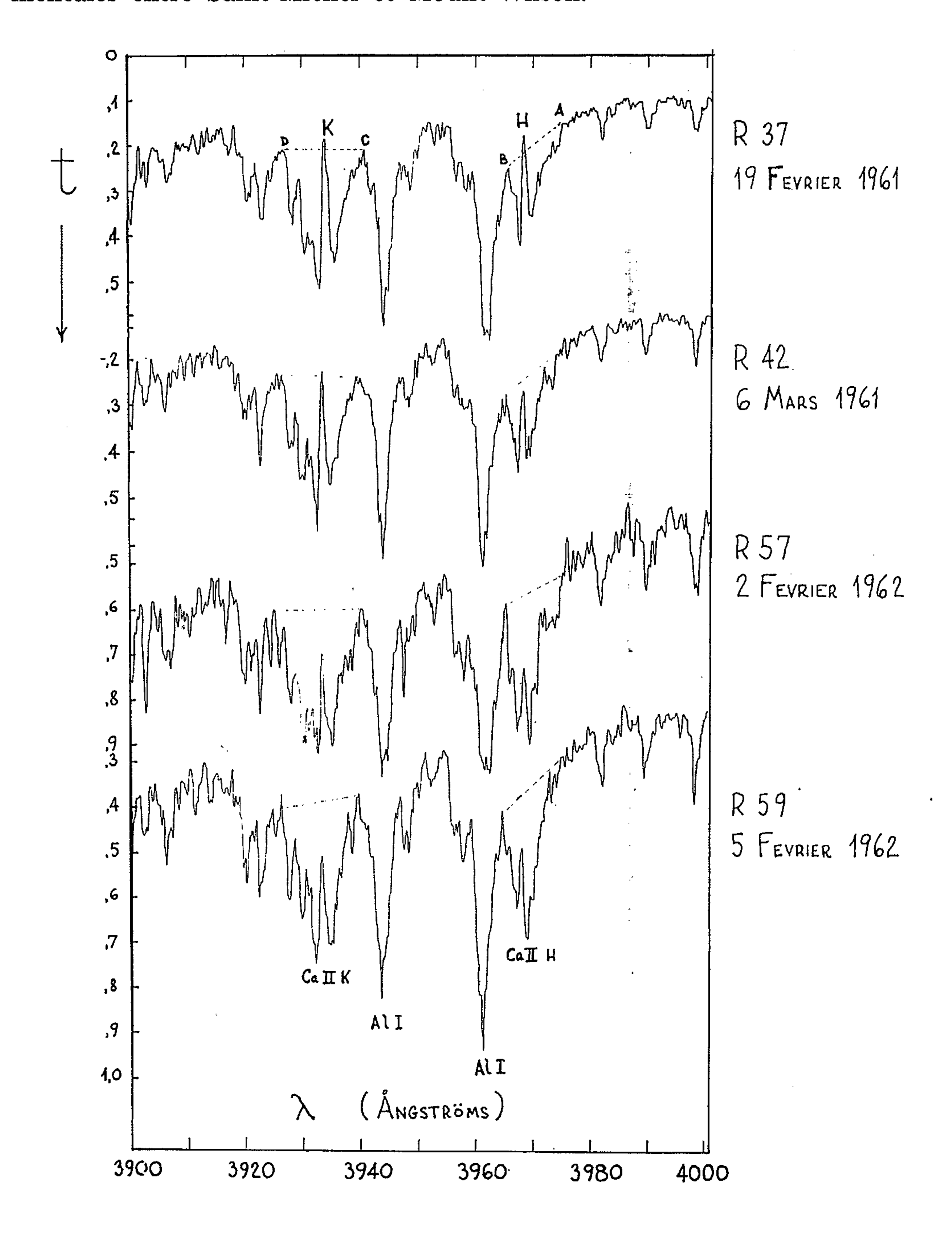
Entre mars 1961 et février 1962 l'intensité de l'émission aux centres des raies H et K de Ca II a très sensiblement diminué.

En 1961 et 1962, trois naines rouges ne présentant que les raies H et K en émission [et choisies sur la liste publiée par W. Bidelman (1)] ont été observées au spectrographe coudé du télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute Provence. Il s'agit de BD + 36° 2393 (type spectral *d* M 2), HD 88230 (type spectral *d* K 5), et HD 119850 (type spectral *d*M2,5). Pour HD 119850, deux spectres ont été obtenus, lors de chacune des deux missions, à la chambre II (39 A/mm dispersion) pour la région de 3 500 à 4 900 Å.

La figure montre les profils obtenus au microphotomètre Moll de l'Observatoire de Meudon. Il s'agit d'une reproduction des enregistrements des différents spectres de HD 119850, aux alentours des raies H et K. L'ordonnée *t* est la transmission du spectre, la transmission de l'émulsion non exposée étant prise égale à 1. On comparera les points H et K aux traits AB et CD, ainsi que d'autres détails du spectre. On voit tout d'abord, par la visibilité des détails des spectres, que le pouvoir de résolution ne change pas d'un spectre à l'autre. Il est évident alors, même avant la transformation des ordonnées en intensités, que l'émission centrale pour les raies H et K a très sensiblement diminué entre les deux époques, cette diminution ne pouvant être d'origine instrumentale. En revanche, les autres aspects du spectre ne semblent pas avoir changé dans cet intervalle. Signalons que pour les deux autres étoiles étudiées, aucune variation n'a été décelée. Le dépouillement de tous ces spectres est en cours.

A notre connaissance, aucun auteur n'a signalé une telle variation. D. M. Popper (2) avait cherché de telles variations pour cinq étoiles pendant une période de quatre ans, avec un résultat négatif. Remarquons que, alors que les naines Me (pour lesquelles des raies d'hydrogène ainsi que les raies H et K apparaissent en émission) sont souvent variables, les étoiles ne présentant que H et K en émission sont photométriquement stables (3). D'autre part, Joy et Wilson (4) ont publié en 1949 une liste d'étoiles à raies H et K en émission où figurent HD 88230 et HD 119850, et où l'intensité des composantes d'émission est donnée sur une échelle arbitraire. Si l'on suppose constante l'émission de HD 88230, les intensités relatives données par ces auteurs (8 pour HD 119850 contre 15 pour HD 88230)

s'accorderaient mieux avec nos spectres de 1961, où le rapport est aussi à peu près 1/2. Cependant ceci ne tient pas compte des différences instrumentales entre Saint-Michel et Mount-Wilson.



On a montré qu'une variation existe; il reste à étudier toutes ses caractéristiques, et à voir tout d'abord s'il s'agit d'un phénomène récurrent régulier ou irrégulier, d'un événement isolé, ou bien d'une altération permanente du spectre. Ceci est d'autant plus important que les compo-

santes émissives de H et K de ces étoiles doivent être formées dans une chromosphère épaisse, dont nous cherchons à comprendre la nature et l'origine.

(*) Séance du 24 septembre 1962.
(1) W. BIDELMAN, *Astrophys. J.*, Suppléments, 1, 1954, p. 229.
(2) D. M. POPPER, *Astrophys. J.*, 123, 1956, p. 377.
(3) M. PETIT, 1961, Communication personnelle.
(4) A. H. JOY et R. E. WILSON, *Astrophys. J.*, 109, 1949, p. 231.

(*Observatoire de Paris, Meudon.*)

RELATIVITÉ. — *Une formule pour le rayonnement gravitationnel en première approximation.* Note (*) de M. **Achille Papapetrou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous considérons un système matériel contenu dans une région finie de l'espace à trois dimensions et produisant un champ gravitationnel faible :

$$(1) \qquad \mathfrak{g}^{\mu\nu} = \eta^{\mu\nu} + {}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu} + {}_2\mathfrak{g}^{\mu\nu}\ldots.$$

Le terme du premier ordre ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$ satisfait à l'équation de champ

$$(2) \qquad \eta^{\alpha\beta}\,{}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}_{,\alpha\beta} = \varkappa\,{}_0\mathrm{T}^{\mu\nu},$$

${}_0\mathrm{T}^{\mu\nu}$ vérifiant la loi de conservation de la relativité restreinte :

$$(3) \qquad {}_0\mathrm{T}^{\mu\nu}_{,\nu} = 0.$$

Pour le calcul de la radiation gravitationnelle [1] on part de la solution retardée de (2) :

$$(4) \qquad {}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}(x^l, t) = \varkappa\int \frac{1}{\mathrm{R}}\,{}_0\mathrm{T}^{\mu\nu}\left(\xi^l, t - \frac{\mathrm{R}}{c}\right)d^3\xi; \qquad \mathrm{R}^2 \equiv (x^i - \xi^i)^2 \qquad (i = 1, 2, 3).$$

On aura besoin seulement de la partie de ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$ s'annulant comme $1/r$ pour $r \to \infty$. La relation

$$(5) \qquad \mathrm{R}^2 = r^2 - 2x^i\xi^i + \xi^i\xi^i \qquad (r^2 \equiv x^l x^l)$$

montre qu'il suffit de remplacer dans l'intégrant de (4) $1/\mathrm{R}$ par $1/r$. On aura aussi

$$(6) \qquad {}_0\mathrm{T}^{\mu\nu}\left(\xi^i, t - \frac{\mathrm{R}}{c}\right) = {}_0\mathrm{T}^{\mu\nu} + (r - \mathrm{R})\,{}_0\mathrm{T}^{\mu\nu}_{,4} + \frac{1}{2}(r - \mathrm{R})^2\,{}_0\mathrm{T}^{\mu\nu}_{,44} + \ldots,$$

les quantités ${}_0\mathrm{T}^{\mu\nu}$, ${}_0\mathrm{T}^{\mu\nu}_{,4}$, ${}_0\mathrm{T}^{\mu\nu}_{,44}$, ... étant prises à l'instant (indépendant de ξ^i) $t - (r/c)$. D'après (5) il suffit de mettre $r - \mathrm{R} = x^i\xi^i/r$ dans (6) et l'on trouve finalement :

$$(7) \qquad {}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu} = \frac{\varkappa}{r}\int\left({}_0\mathrm{T}^{\mu\nu} + \frac{\xi^l x^l}{r}\,{}_0\mathrm{T}^{\mu\nu}_{,4} + \frac{1}{2}\left(\frac{\xi^l x^l}{r}\right)^2{}_0\mathrm{T}^{\mu\nu}_{,44} + \ldots\right)d^3\xi + \ldots.$$

Les intégrales du premier terme seront calculées à l'instant $t - (r/c)$; les termes suivants s'annulent plus vite que $1/r$ et ne joueront par conséquent aucun rôle dans le calcul du rayonnement.

Le calcul des deux premiers termes de (7) ne présente aucune difficulté. On trouve finalement, à l'aide de la loi (3) :

$$(8) \qquad \begin{cases} {}_1\mathfrak{g}^{ik} = \dfrac{\varkappa}{r}\left(\mathrm{M}^{ik} + \dot{\mathrm{M}}^{ik,l}\dfrac{x^l}{r} + \ldots\right), \qquad {}_1\mathfrak{g}^{i4} = \dfrac{\varkappa}{r}\left(\mathrm{M}^{is} + \dot{\mathrm{M}}^{is,l}\dfrac{x^l}{r} + \ldots\right)\dfrac{x^s}{r}, \\ {}_1\mathfrak{g}^{44} = \dfrac{\varkappa}{r}\left\{\mathrm{E} + \left(\mathrm{M}^{qs} + \dot{\mathrm{M}}^{qs,l}\dfrac{x^l}{r} + \ldots\right)\dfrac{x^q x^s}{r^2}\right\}; \end{cases}$$

$$(9)\qquad M^{ik} \equiv \int {}_0T^{ik}\, d^3\xi, \qquad M^{ik,l} \equiv \int {}_0T^{ik}\xi^l\, d^3\xi, \qquad E \equiv \int {}_0T^{44}\, d^3\xi = \text{Cte}.$$

Les intégrations dans (9) sont effectuées à l'instant $t-(r/c)$ et le point sur $M^{ik,l}$ dans le second terme de (8) désigne la dérivée par rapport à $x^4 = ct$. Il faut encore remarquer que le système de coordonnées x^i a été choisi de manière que

$$(10)\qquad P_i \equiv \int {}_0T^{i4}\, d^3\xi = 0.$$

On déduit de (3) que les quantités M^{ik} sont identiques aux dérivées secondes des moments quadratiques de ${}_0T^{44}$:

$$(11)\qquad M^{ik} = \frac{1}{2}\ddot{d}^{ik}, \qquad d^{ik} \equiv \int {}_0T^{44}\xi^i\xi^k\, d^3\xi.$$

Pour $M^{ik,l}$ on trouve, à l'aide de (3), les relations

$$(12)\qquad M^{ik,l} + M^{lk,i} = \dot{\left(\int {}_0T^{k4}\xi^i\xi^l\, d^3\xi\right)}; \qquad M^{ik,l} + M^{kl,i} + M^{li,k} = \frac{1}{2}\ddot{\left(\int {}_0T^{44}\xi^i\xi^k\xi^l\, d^3\xi\right)}.$$

Le pseudo-tenseur d'Einstein est donné, en fonction de ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$, par

$$(13)\qquad 2\varkappa \mathfrak{t}_\alpha^\beta = -\eta_{\lambda\mu}\,{}_1\mathfrak{g}^{\lambda\nu}_{,\alpha}\,{}_1\mathfrak{g}^{\mu\beta}_{,\nu} + \frac{1}{2}\eta^{\beta\lambda}\eta_{\mu\rho}\eta_{\nu\sigma}\left({}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}_{,\lambda}\,{}_1\mathfrak{g}^{\rho\sigma}_{,\alpha} - \frac{1}{2}\,{}_1\mathfrak{g}^{\mu\rho}_{,\lambda}\,{}_1\mathfrak{g}^{\nu\sigma}_{,\alpha}\right)$$
$$+\frac{1}{2}\delta_\alpha^\beta\left\{\eta_{\mu\nu}\,{}_1\mathfrak{g}^{\mu\rho}_{,\sigma}\,{}_1\mathfrak{g}^{\nu\sigma}_{,\rho} - \frac{1}{2}\eta^{\rho\sigma}\eta_{\mu\lambda}\eta_{\nu\tau}\left({}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}_{,\rho}\,{}_1\mathfrak{g}^{\lambda\tau}_{,\sigma} - \frac{1}{2}\,{}_1\mathfrak{g}^{\mu\lambda}_{,\rho}\,{}_1\mathfrak{g}^{\nu\tau}_{,\sigma}\right)\right\}.$$

Le rayonnement d'énergie et d'impulsion est donné par les composantes $\alpha = 4$ et $\alpha = i$ de l'équation

$$(14)\qquad \frac{dP_\alpha}{dt} = -\int \mathfrak{t}_\alpha^l n_l\, dS,$$

l'intégration étant effectuée sur la surface d'une sphère de rayon $r \to \infty$.

Le calcul du rayonnement d'énergie d'après (14), (13) et (8) donne comme premier terme l'expression trouvée par Einstein [1]. Pour le second terme on trouve qu'il s'annule identiquement : l'intégrant est une somme de termes, dont chacun contient un nombre impair de facteurs x^l/r et donne par conséquent une intégrale nulle sur la surface de la sphère. Nous pouvons donc écrire [2] :

$$(15)\qquad \frac{dE}{dt} = -\frac{\varkappa}{5}(\dddot{D}^{kl})^2 + 0 + \ldots; \qquad D^{kl} \equiv d^{kl} - \frac{1}{3}d^{kl}d^{ss}.$$

En calculant le rayonnement d'impulsion d'après (14), (13) et (8) on trouve que le premier terme s'annule identiquement. Mais le second terme ne s'annule pas et le résultat final est

$$(16)\qquad \frac{dP_i}{dt} = 0 + \frac{\varkappa}{105}\left\{\dddot{D}^{ik}(4\ddot{M}^{ll,k} - 6\ddot{M}^{kl,l}) + \dddot{D}^{kl}(11\ddot{M}^{kl,i} - 6\ddot{M}^{ik,l})\right\} + \ldots.$$

Bonnor et Rotenberg [3] ont calculé récemment le rayonnement d'impulsion émise par un système matériel particulièrement simple. Leur résultat est en accord avec la formule générale (16).

En remarquant que le premier terme du rayonnement gravitationnel en première approximation est quadratique en $\dot{M}^{ik}$ et le second bilinéaire en $\dot{M}^{ik}$ et $\ddot{M}^{ik,l}$ on trouve pour le rapport de ces deux termes l'ordre de grandeur

$$(\alpha):(\beta) \sim (\dot{M}^{ik}):(\ddot{M}^{ik,l}).$$

Si les mouvements à l'intérieur du système matériel sont quasi périodiques, on en déduit, à l'aide de (11) et (12) :

$$(\alpha):(\beta) \sim \lambda : a,$$

λ longueur d'onde du rayonnement émis et a ordre de grandeur des dimensions linéaires du système matériel. Pour un système macrophysique on aura donc $(\alpha):(\beta) \gg 1$.

D'autre part on ne devra pas oublier que (8) représente le champ gravitationnel en première approximation. Or les approximations suivantes contribueront aussi au rayonnement gravitationnel. Pour les systèmes macrophysiques il semble raisonnable d'admettre que la méthode d'approximation basée sur le développement (1) fonctionnera bien en ce sens que la contribution de la seconde approximation sera petite par rapport à la contribution de la première approximation. Mais il suffit pour cela que la contribution de la seconde approximation soit petite par rapport au premier terme de la série représentant la contribution de la première approximation : Le deuxième terme de cette série pourrait être comparable et même petit par rapport à la contribution de la seconde approximation. Il n'est par conséquent pas justifié d'attribuer une signification physique au second terme de la formule (16), ainsi qu'aux termes suivants des séries (15) et (16), avant d'avoir calculé le terme principal résultant de la seconde approximation.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) A. Einstein, *Berliner Berichte*, 1918, p. 154.

(2) Il est à souligner que le premier terme du rayonnement gravitationnel est le terme quadrupolaire, indépendamment de toute hypothèse sur ${}_0T^{44}$. La raison en est que, même dans le cas ou ${}_0T^{44}$ ne serait pas défini positif, le dipole total $\int {}_0T^{44}\xi^l d^3\xi$ est constant dans le temps à cause de (3) et (10).

(3) W. B. Bonnor et M. Rotenberg, *Proc. Roy. Soc.*, A 265, 1961, p. 109.

THERMODYNAMIQUE. — *Énergie élastique et transition ferroparaélectrique.* Note (*) de MM. **Lucien Eyraud**, **Gustave Malécot**, **Marc Richard** et **Robert Goutte**, présentée par M. Louis Néel.

Chaque fois qu'un cristal n'a pas la configuration d'un monodomaine dans la phase ferroélectrique (cas le plus général), une variation anisotrope des paramètres cristallins crée une contrainte incompatible avec l'arrangement en domaines de polarisation spontanée. Un calcul approché de l'énergie élastique due à ces contraintes, pour le titanate de baryum, montre une contribution importante à la variation d'enthalpie totale de la transition tétragonale-cubique.

Une céramique de $BaTiO_3$ est constituée par un ensemble de petits cristaux répartis au hasard et soudés entre eux par le frittage à haute température (1400°C). Aucune contrainte résiduelle ne peut subsister au cours d'un refroidissement lent de la phase cubique, tant que le point de transition de 120°C n'a pas été atteint. A cette température, l'apparition de la phase tétragonale se traduit par un allongement relatif $\Delta c/c = 3,5/1000$ d'une arête de la maille élémentaire et un raccourcissement $\Delta a/a = 1,4/1000$ des deux autres arêtes.

Ces variations relatives des paramètres cristallins ont été mesurées aux rayons X entre 119 et 123°C, intervalle du phénomène thermique lié à la transformation. Un réarrangement spontané étant incompatible avec la réversibilité manifestée par toutes les transitions observées, la variation anisotrope des paramètres cristallins ne peut se traduire que par une absorption d'énergie élastique au passage à la phase ferroélectrique tétragonale. Étant donnée la complexité de cette transition, cette énergie n'est pas directement accessible à la mesure, mais un calcul approché permet d'en estimer l'ordre de grandeur.

Nous supposerons que la céramique est constituée de petits cubes comprenant plusieurs cellules élémentaires, ayant chacun une face parallèle à un plan fixe pris pour plan de figure. Deux cubes voisins auront en commun tous les points d'une arête de l'un d'entre eux.

L'énergie élastique emmagasinée par unité de volume de la phase tétragonale s'écrit

$$U = \frac{1}{2} \sum T_{ij}\, e_{ij},$$

où T_{ij} représentent les composantes des tensions par unité de surface; e_{ij} représentent les déformations.

Soient C_{ij} les constantes élastiques du titanate de baryum monocristallin dans la phase tétragonale.

On démontre que les déformations angulaires moyennes sont, jusqu'au voisinage immédiat de la surface, de l'ordre de

$$\varphi = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\Delta c + \Delta a}{c}.$$

Elles s'exercent en majeure partie sur les dièdres dont la déformation est la plus facile, c'est-à-dire sur ceux limités par une face carrée et une face rectangle (car $C_{44} < C_{66}$). Ils sont d'ailleurs deux fois plus nombreux que les autres. On admettra, en outre, que toutes les composantes T_{ij} des tensions sur les faces sont en moyenne égales en valeur absolue à

$$T = T_{23} = C_{44}\, e_{23} = C_{44}\, \varphi.$$

En écrivant les six relations entre les contraintes et les déformations dans le système tétragonal, compte tenu des valeurs numériques correspondant à $BaTiO_3$, à savoir

$$C_{44} = 5{,}43.10^{11} \text{ dynes/cm}^2 \tag{1}$$

et

$$\varphi = \frac{5{,}8}{1\,000}.$$

On trouve

$$U = \frac{T}{2}(e_{11} + e_{22} + e_{33} + 2\,e_{23} + 2\,e_{13} + 2\,e_{12}),$$

$$U \neq \frac{(C_{44}\,\varphi)^2}{2}\, 10^{-11} \text{ ergs/cm}^3,$$

soit, en prenant pour masse volumique de $BaTiO_3$,

$$\rho = 6 \text{ g/cm}^3, \qquad U = 0{,}20 \text{ cal/g}.$$

Pendant le refroidissement, cette énergie est absorbée par le matériau lorsque sa température atteint le point de transition. Elle est de l'ordre de grandeur de la chaleur latente calculée à partir de la formule de Clapeyron, mais de signe contraire. Son existence pourrait expliquer la différence entre la variation d'enthalpie que nous avons mesurée [résultats en accord avec différents auteurs (2), (3)] et celle calculée en tenant compte de l'énergie de dépolarisation.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) H. B. HUNTINGTON, *Solid State Physics*, 7, 1958, p. 280.
(2) H. BLATTNER, W. KÄNZIG et W. MERZ, *Helv. Phys. Acta*, 22, 1949, p. 35.
(3) J. VOLGER, *Philips Research Repts.*, 7, 1959, p. 21-27.

(*Faculté des Sciences de Lyon*
et *Institut National des Sciences appliquées, Villeurbanne.*)

ÉLECTROSTATIQUE. — *Potentiel et flux d'une distribution de charges sur une demi-droite indéfinie.* Note (*) de M. **Émile Durand**, transmise par M. Léopold Escande.

Nous supposerons que la densité $\lambda(z)$, sur la demi-droite coïncidant avec la partie négative de l'axe des z, peut être développée en série de Taylor, soit

$$\lambda(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda_0^{(n)}}{n!} z^n. \tag{1}$$

Le potentiel correspondant à $\lambda(z)$ s'obtiendra en superposant des potentiels V_n correspondant à des distributions $\lambda = z^n$.

Si $V_n(z, \rho)$ correspond à $\lambda = z^n$ on aura $V_n(z + \Delta z, \rho)$ qui correspondra à $\lambda' = k(z + \Delta z)^n$, ce qui peut s'interpréter comme un décalage de la distribution égal à Δz. On en déduit que $[V_n(z + \Delta z, \rho) - V_n(z, \rho)]$ correspondra à

$$\lambda = [(z + \Delta z)^n - z^n] \neq n z^{n-1} \Delta z. \tag{2}$$

D'où, à la limite, quand $\Delta z \to 0$, la relation de récurrence

$$\partial_z V_n = n V_{n-1}, \tag{3}$$

∂_z désignant la dérivée partielle par rapport à z. On peut aussi obtenir cette relation avec l'intégrale du potentiel coulombien :

$$V(z, \rho) = \int_{-\infty}^{0} \frac{\zeta^n \, d\zeta}{\sqrt{\rho^2 + (\zeta - z)^2}} = \int_{-\infty}^{-z} \frac{(u + z)^n \, du}{\sqrt{\rho^2 + u^2}}.$$

On pourra donc passer de V_{n-1} à V_n en intégrant par rapport à z. Dans cette intégration il s'introduit une fonction arbitraire de ρ seul, qu'on déterminera en écrivant que V_n obéit à l'équation du potentiel en coordonnées cylindriques pour les systèmes de révolution

$$(\partial_{\rho\rho} + \rho^{-1} \partial_\rho + \partial_{zz}) V_n = 0.$$

Il suffit par conséquent de déterminer V_0 correspondant à une distribution uniforme $\lambda = 1$ sur le demi-axe négatif. L'intégrale du potentiel coulombien est divergente mais on peut ne conserver que la partie finie seule utile pour calculer les champs. On trouve alors aisément

$$V_0 = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \{ \operatorname{Log}[\sqrt{\rho^2 + z^2} + z] \}. \tag{4}$$

Les autres potentiels V_n s'en déduisent sans difficulté, comme nous l'avons indiqué. Voici leur expression jusqu'à $n = 4$ en posant $[\ \ ] = [\sqrt{\rho^2 + z^2} + z]$

pour simplifier l'écriture :

$$(5)\quad \begin{cases} 4\pi\varepsilon_0 V_0 = -\{\ \mathrm{Log}[\quad]\}, \\ 4\pi\varepsilon_0 V_1 = -\{ z\,\mathrm{Log}[\quad] - \sqrt{\rho^2+z^2}\}, \\ 4\pi\varepsilon_0 V_2 = -\left\{\left(z^2-\frac{\rho^2}{2}\right)\mathrm{Log}[\quad] - \frac{3z}{2}\sqrt{\rho^2+z^2} + \frac{\rho^2}{2}\right\}, \\ 4\pi\varepsilon_0 V_3 = -\left\{\left(z^3-\frac{3}{2}\rho^2 z\right)\mathrm{Log}[\quad] - \frac{1}{6}(11z^2-4\rho^2)\sqrt{\rho^2+z^2} + \frac{3\rho^2 z}{2}\right\}, \\ 4\pi\varepsilon_0 V_4 = -\left\{\left(z^4-3\rho^2 z^2+\frac{3}{8}\rho^4\right)\mathrm{Log}[\quad] \right. \\ \qquad \left. -\frac{5}{24}(10z^3-11\rho^2 z)\sqrt{\rho^2+z^2} + 3\rho^2 z^2 - \frac{9\rho^4}{16}\right\}. \end{cases}$$

Le potentiel V_n devient infini sur le demi-axe des z négatifs comme

$$(6)\qquad V_n \sim -\frac{z^n}{2\pi\varepsilon_0}\,\mathrm{Log}\,\rho \qquad \text{quand} \quad \rho \to 0.$$

Il correspond donc à une distribution linéaire de charges de densité $\lambda = z^n = (-1)^n |z|^n$ sur le demi-axe $z < 0$.

Les fonctions flux F_n correspondant à (5) s'obtiennent aisément par intégration des relations entre F et V soit

$$(7)\qquad \partial_z F = \rho\,\partial_\rho V, \qquad \partial_\rho F = -\rho\,\partial_z V.$$

On trouve

$$(8)\quad \begin{cases} 4\pi\varepsilon_0 F_0 = \sqrt{\rho^2+z^2} - z, \\ 4\pi\varepsilon_0 F_1 = \frac{\rho^2}{2}\mathrm{Log}[\quad] + \frac{z}{2}\sqrt{\rho^2+z^2} - \frac{z^2}{2} - \frac{\rho^2}{4}, \\ 4\pi\varepsilon_0 F_2 = \rho^2 z\,\mathrm{Log}[\quad] - \frac{1}{3}(2\rho^2-z^2)\sqrt{\rho^2+z^2} - \frac{z^3}{3} - \frac{1}{2}\rho^2 z, \\ 4\pi\varepsilon_0 F_3 = \left(\frac{3}{8}\rho^4 - \frac{3}{2}\rho^2 z^2\right)\mathrm{Log}[\quad] \\ \qquad + \frac{1}{8}(13\rho^2 z - 2z^3)\sqrt{\rho^2+z^2} + \frac{z^4}{4} + \frac{3}{4}\rho^2 z^2 - \frac{15}{32}\rho^4, \\ 4\pi\varepsilon_0 F_4 = \left(\frac{3}{2}\rho^4 z - 2\rho^2 z^3\right)\mathrm{Log}[\quad] \\ \qquad - \frac{1}{5}\left(\frac{8}{3}\rho^4 - \frac{83}{6}\rho^2 z^2 + z^4\right)\sqrt{\rho^2+z^2} + \rho^2 z^3 - \frac{15}{8}\rho^4 z + \frac{z^5}{5}. \end{cases}$$

Ces fonctions F_n obéissent évidemment à la même relation de récurrence que les V_n, soit

$$(9)\qquad \partial_z F_n = n F_{n-1}.$$

On sait que les courbes $F = \mathrm{Cte}$, sont les lignes de force du champ électrique.

Les figures 1 et 2 représentent les équipotentielles et les lignes de force respectivement pour $n = 0$ et $n = 1$, c'est-à-dire pour une distribution uniforme et pour une variation linéaire de la densité.

Le potentiel et le flux relatifs à la distribution initiale (1) s'écrivent

$$(10)\qquad V=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\lambda_0^{(n)}}{n\,!}V_n,\qquad F=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\lambda_0^{(n)}}{n\,!}F_n.$$

Fig. 1.

Fig. 2.

Avec les coordonnées paraboliques ξ et η telles que

$$z=\frac{1}{2}(\xi^2-\eta^2),\qquad \rho=\xi\eta,$$

les fonctions (5) et (8) s'écrivent d'une manière plus simple, soit

$$(11)\qquad \begin{cases} 4\pi\varepsilon_0 V_0=-2\,\mathrm{Log}\,\xi,\\ 4\pi\varepsilon_0 F_0=-\eta^2;\end{cases}$$

$$\begin{cases} 4\pi\varepsilon_0 V_1=-\left\{(\xi^2-\eta^2)\,\mathrm{Log}\,\xi-\frac{1}{2}(\xi^2+\eta^2)\right\},\\ 4\pi\varepsilon_0 F_1=\quad\left\{\xi^2\eta^2\,\mathrm{Log}\,\xi-\frac{\eta^4}{4}\right\};\end{cases}$$

$$\begin{cases} 4\pi\varepsilon_0 V_2=-\left\{\frac{1}{2}(\xi^4-4\xi^2\eta^2+\eta^4)\,\mathrm{Log}\,\xi-\frac{3}{8}(\xi^4-\eta^4)+\frac{1}{2}\xi^2\eta^2\right\},\\ 4\pi\varepsilon_0 F_2=\quad\left\{\xi^2\eta^2(\xi^2-\eta^2)\,\mathrm{Log}\,\xi-\frac{1}{12}(6\xi^4\eta^2+3\xi^2\eta^4-\eta^6)\right\}.\end{cases}$$

(*) Séance du 24 septembre 1962.

MAGNÉTISME. — *Effets magnétiques permanents dus aux chocs répétés.* Note (*) de M. ANTONI KARAMARA, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait qu'on peut provoquer des variations de propriétés magnétiques d'un corps ferromagnétique en le soumettant à des contraintes. En ce qui concerne la fonte, nous avons déjà montré que les contraintes de tension ou de compression dans une éprouvette de fonte grise entraînent des variations de la susceptibilité magnétique maximale χ_m et de l'aimantation rémanente J_R [(1), (2)], tandis que la force coercitive H_c et l'aimantation dans les champs forts J_∞ ne varient pas.

Ceci s'explique par la grande énergie d'anisotropie magnétique du fer-α :

$$E_k = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_3\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2$$

sensiblement supérieure à celle due aux contraintes :

$$E_c = \frac{3}{2}\lambda_s\sigma,$$

attendu que dans ce cas : K_1 est supérieure à $\lambda_s\sigma$, même pour les contraintes voisines de la résistance à la traction.

Dans les formules ci-dessus :

K_0, K_1, K_2 représentent les constantes d'anisotropie magnétique;
α_1, α_2, α_3, les cosinus directeurs de la direction d'aimantation spontanée relative aux arêtes de la maille cubique;
λ_s, la magnétostriction de saturation;
σ, la valeur moyenne des contraintes (3).

Cependant lorsqu'on soumet un barreau de fonte grise à des chocs répétés de flexion, on observe aussi bien des variations de la susceptibilité maximale χ_m et de l'aimantation rémanente J_R que celles de la force coercitive H_c et de l'aimantation dans les champs forts J_∞.

On a mesuré les grandeurs magnétiques au perméamètre « Iliovici » et la capacité d'amortissement à l'Elastomat Förster. Les mesures ont été faites avant et après des chocs en nombre variable : 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 et 128. L'énergie disponible E_d du mouton-pendule pouvant prendre des valeurs égales à 0,55, 0,66, 0,88, 1,08 et 1,26 kgm. Les éprouvettes étaient constituées par des barreaux cylindriques de diamètre 20 mm et de longueur 120 mm, de composition suivante : C_t, 3,29 %; C_g, 2,73 %; Si, 2,06 %; Mn, 0,53 %; S, 0,018 %; P, 0,41 %.

Lorsque l'énergie disponible était inférieure à 0,88 kgm, l'éprouvette n'était pas rompue après 128 chocs; l'énergie de 0,88 kgm provoquait

une rupture après plusieurs dizaines de chocs (60 environ), alors que l'éprouvette était rompue après quelques chocs d'énergie supérieure à 0,88 kgm.

Les mesures faites immédiatement après les chocs ont mis en évidence des corrélations significatives entre la susceptibilité maximale χ_m et l'aimantation rémanente, d'une part, et la capacité d'amortissement δ, d'autre part. La corrélation entre χ_m et δ est directe et très significative dans le cas où l'énergie disponible E_d est inférieure à 0,88 kgm. Elle devient non significative pour E_d supérieure à 0,88 kgm. Au contraire, la corrélation entre J_R et δ n'est pas significative lorsque E_d est inférieure à 0,88 kgm tandis qu'elle devient significative et inverse pour E_d supérieure à 0,88 kgm.

Pour expliquer ces corrélations, il faut rappeler qu'on sait par ailleurs que les contraintes croissantes et l'apparition des fissures provoquent une augmentation de la capacité d'amortissement. D'autre part, une faible augmentation des contraintes à partir de zéro provoque pour les tensions une augmentation de χ_m et de J_R tandis que la formation de fissures entraîne une diminution de J_R. Par conséquent, on voit que les chocs d'énergie inférieure à 0,88 kgm provoquent surtout une augmentation des tensions internes (corrélation directe entre χ_m et δ, tandis que sous l'influence des chocs d'une énergie plus grande la formation des fissures est déjà possible (corrélation inverse entre J_R et δ).

Les propriétés magnétiques des éprouvettes soumises aux chocs peuvent varier au cours du temps :

Nombre des chocs N pour E_d = 0,88 kgm.	Temps écoulé entre le dernier choc et la mesure.	$\delta.10^4$.	J_R (gauss).	χ_m.	J_s (H = 300 Oe).
0..........	–	15,3	249	9,68	678
1..........	10 mn	19,2	252	9,70	685
	24 h	16,8	232	9,44	664
2..........	10 mn	19,6	236	9,56	665
	24 h	18,5	239	9,60	670
4..........	10 mn	18,3	231	9,50	656
	24 h	19,0	257	9,76	697
8..........	10 mn	21,4	251	9,58	688
	24 h	18,1	278	10,1	729
16..........	10 mn	22,9	255	9,66	698
	24 h	18,5	278	10,0	736
32..........	10 mn	23,4	249	9,49	682
	24 h	19,8	257	9,70	712

Ces variations peuvent être expliquées en supposant que sous l'influence des chocs, il se produit des « germes » d'aimantation spontanée parallèle à l'axe de l'éprouvette, dans la zone comprimée, ou perpendiculaire à cet

axe dans la zone tendue. L'un d'eux peut croître pendant le « repos » de l'éprouvette et provoquer les variations observées des grandeurs magnétiques.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) A. KARAMARA, *Prace Instytutu Odlewnictwa*, n° 3, 1956, p. 83.

(2) A. KARAMARA, *Éléments d'un procédé magnétique pour le contrôle de l'état des pièces coulées et de qualité*, 25e *Congrès international de Fonderie*, Liège, 1958, p. 438.

(3) R. M. BOZORTH, *Ferromagnétism*, D. Van Nostrand, Toronto, New-York, London, 1955.

(*Laboratoires du Centre Technique de la Fonderie.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur la possibilité d'extinction de la conduction dans les diodes commandées au silicium par l'application d'impulsions positives sur l'électrode de commande.* Note (*) de MM. **Pham Huu Hiep** et **Claude Salendres**, transmise par M. Charles Camichel.

Il a été déjà mis en évidence pour les thyratrons à gaz qu'on pouvait éteindre la décharge dans ces tubes par l'application d'impulsions positives appropriées sur la grille de commande. Un phénomène similaire a été constaté avec les diodes commandées au silicium ou thyratrons solides : c'est ainsi qu'il s'est avéré possible pour des débits de courant faibles entre plaque et cathode de la diode commandée au silicium, de l'ordre de quelques milliampères à quelques dizaines de milliampères, d'arrêter le passage du courant dans le circuit par l'application d'une impulsion de courant de polarité positive (c'est-à-dire de même polarité que le signal de déclenchement de la conduction dans la diode) et de valeur appropriée sur l'électrode de commande, et dans les conditions présentées par le montage de la figure 1.

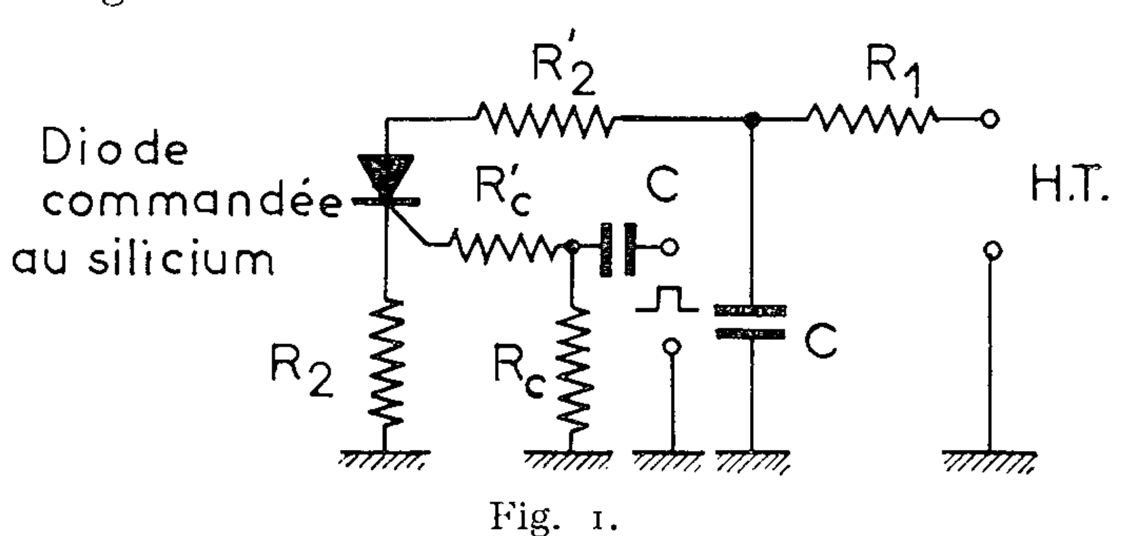


Fig. 1.

L'impulsion de courant appliquée à l'électrode de commande dont la valeur joue notablement sur la production du phénomène, requiert une valeur minimale sans cependant excéder les valeurs admissibles et, à cet effet, le rôle de la résistance R'_c consiste à limiter ce courant. Il est à noter que l'impulsion de commande n'exige aucune forme spéciale si ce n'est une durée suffisamment courte, inférieure à une dizaine de microsecondes environ.

Avec un tel circuit, il est alors possible expérimentalement de trouver des zones de fonctionnement où un train d'impulsions positives appliquées sur l'électrode de commande provoque et interrompt alternativement la conduction de la diode commandée (ces zones de fonctionnement sont représentées sur la figure 2), ce qui se traduit par l'apparition d'un train de signaux rectangulaires aux bornes de la résistance R_2, de fréquence moitié de celle des impulsions de commande, dont l'allure générale est représentée à la figure 3.

Tant qu'on se place dans les zones de travail définies par les courbes expérimentales tracées, le fonctionnement de la diode commandée en bascule se révèle d'une précision et d'une stabilité remarquables dans le temps.

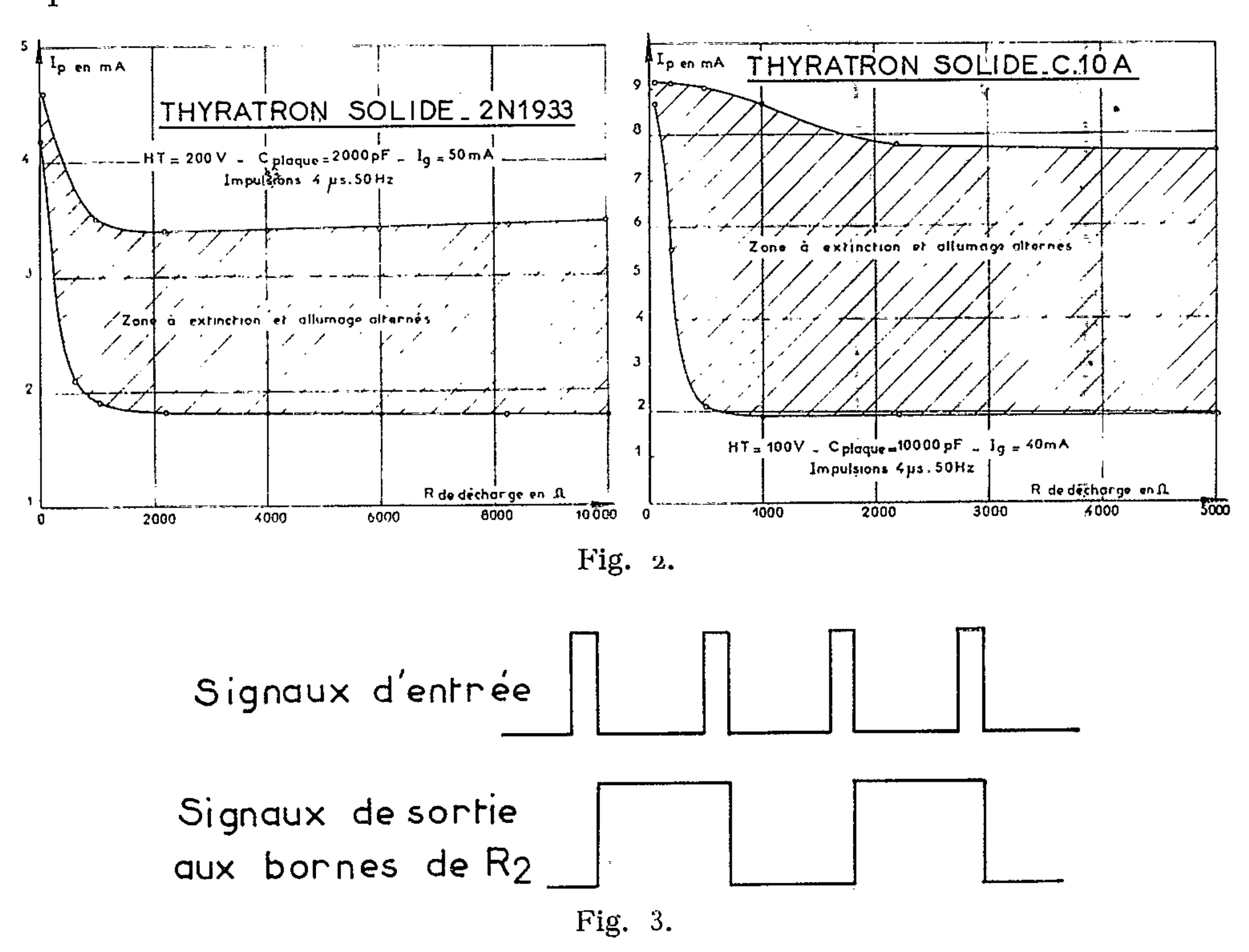


Fig. 2.

Fig. 3.

Les expériences ont été effectuées avec les deux types de diodes commandées au silicium C 10 A et 2 N 1933, mais les considérations physiques laissent à penser que le phénomène doit être général pour tous les types de diodes commandées, de structure PNPN ou de structure NPNP.

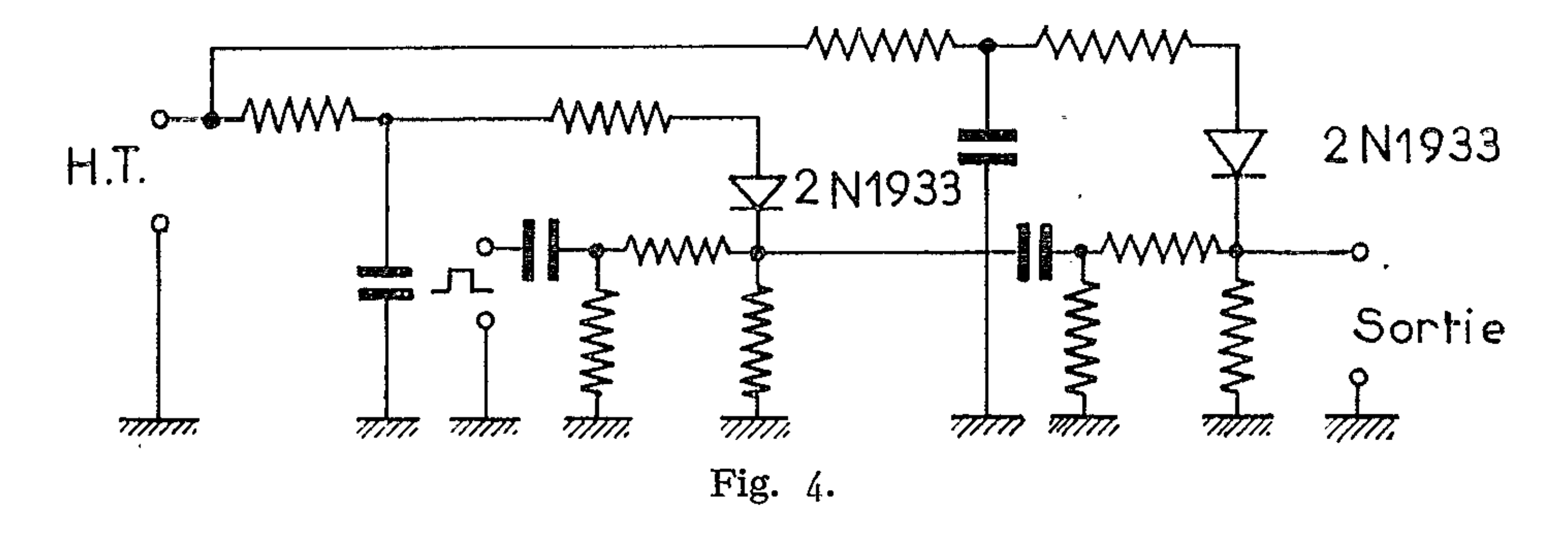


Fig. 4.

Il est bien connu qu'on peut interrompre la conduction pour de faibles débits de courant dans les diodes commandées au silicium par des impulsions de courant en sens inverse du sens normal de déclenchement. Mais l'avantage de notre mode de fonctionnement est de posséder la caractéristique, soit d'amorcer la conduction de ces diodes, soit de l'arrêter.

Comme exemple possible d'application pratique de ce phénomène, le montage d'une échelle de comptage de 4 qui a été réalisée et dont le fonctionnement s'est révélé très satisfaisant, est donné à la figure 4.

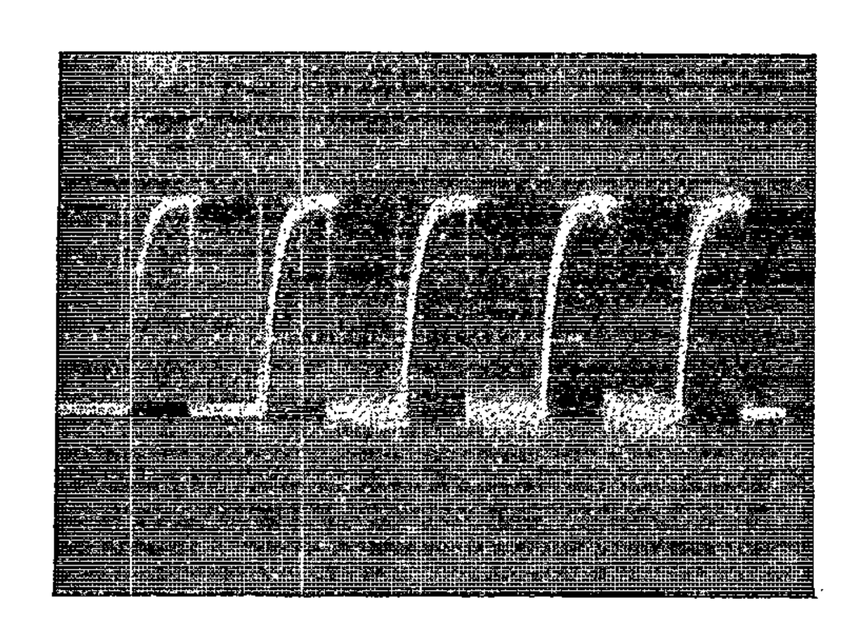


Fig. 5 *a*.

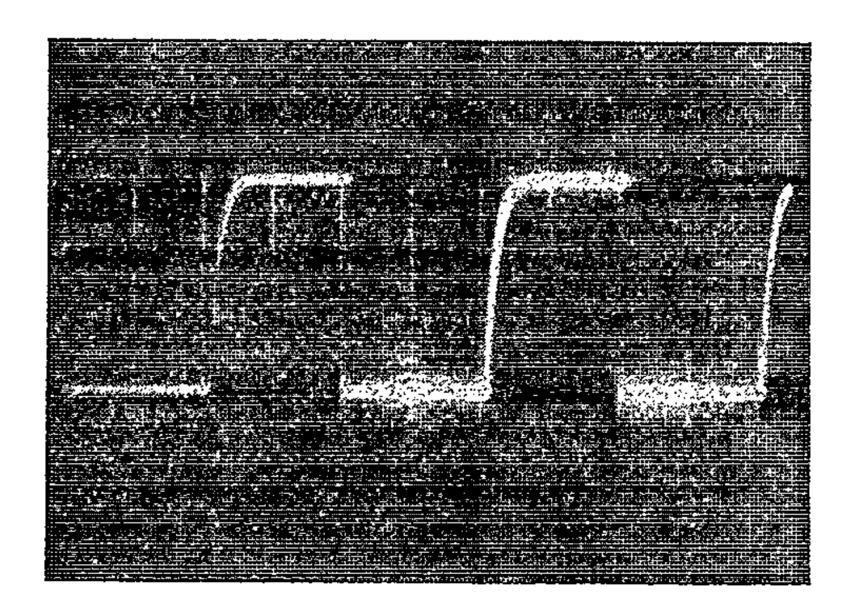


Fig. 5 *b*.

Les photographies des figures 5 *a* et 5 *b* montrent l'allure des signaux aux bornes des résistances de sortie des circuits des première et deuxième diodes commandées au silicium.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse, 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Influence de la nature du gaz sur le temps de désionisation d'un tube à gaz; cas d'une tension continue appliquée.* Note de MM. **Jean Godart** et **Gérard Baravian**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons dans une Note précédente (1) indiqué la diminution favorable du temps de désionisation d'un tube TR à cathode chaude, par application permanente d'une tension continue entre ses électrodes. Nous indiquons dans cette Note les variations du temps de désionisation en fonction de la nature du gaz rare (Ne, Ar, ...).

En l'absence de champ électrique continu appliqué, la disparition des électrons se produit uniquement par diffusion vers les parois suivant une loi de la forme $n/n_0 = e^{-kt}$ (n_0, densité électronique initiale). D'autre part, les courbes expérimentales fournissent pour les différents gaz les variations de la transparence (aux ondes H. F. bas niveau), en fonction du temps; l'origine des temps correspond à la fin de l'impulsion H. F. ionisante. On peut admettre qu'à une même valeur de la transparence correspond, quel que soit le gaz, une même densité électronique n; la relation expérimentale reliant la transparence à la densité n'est valable que pour un domaine donné de densité; en effet, pour des densités supérieures à la densité de coupure, soit n_2, la transparence est toujours nulle, de même au-dessous d'une densité de seuil, soit n_1, la transparence est toujours maximale.

Si dans cette hypothèse nous choisissons arbitrairement deux valeurs de la transparence (les mêmes pour les différents gaz) T_{max} (n_1) et T_{min} (n_2) auxquelles correspondent les temps respectifs t_1 et t_2 pour chaque gaz, nous pouvons tracer les courbes $\text{Log}\, n_0/n = kt$ qui sont des droites, les valeurs arbitraires prises pour ordonnées étant respectivement $\text{Log}\, n_0/n_1$ et $\text{Log}\, n_0/n_2$ en fonction des temps correspondant t_1 et t_2.

Ces différentes droites convergent sensiblement vers une valeur commune paraissant déterminer l'existence d'une densité initiale n_0, la même pour les différents gaz (*fig.* 1). On peut interpréter ce résultat de la façon

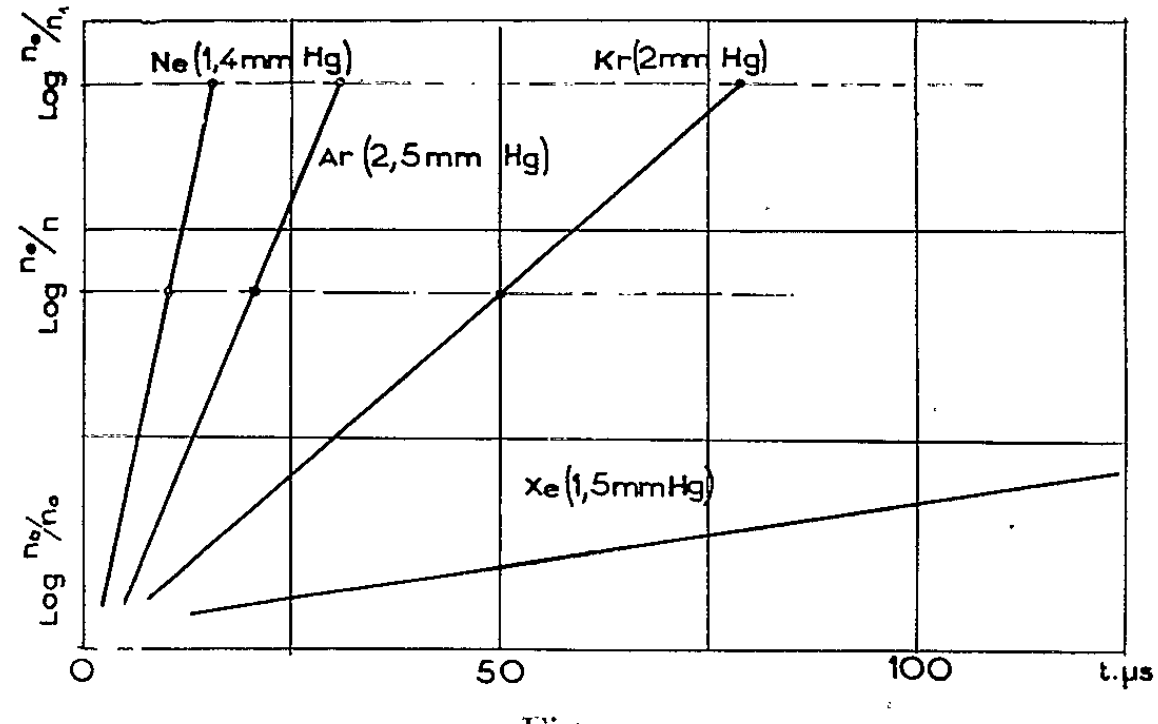


Fig. 1.

suivante : les conditions expérimentales sont telles que nous satisfaisons à la relation pour laquelle la densité électronique maximale est obtenue dans la décharge, cette relation s'écrit :

$$\omega^2 + \nu^2 = \omega_p^2, \qquad \text{avec} \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m} = \alpha n \qquad \text{(pulsation de plasma)},$$

ω, pulsation de l'onde H. F.; ν, fréquence de collision électrons atomes.

Exemple : $\nu_{Ar} = 2,77.10^9 p$, $\nu_{Ne} = 2,02.10^9 p$, $\nu_{Xe} = 3,3 10^9$ p.

Compte tenu de ces ordres de grandeur par rapport à ω^2 on en déduit bien que les pressions expérimentales ne soient pas rigoureusement les mêmes, $\omega^2 + \nu^2 = \text{Cte}$, d'où $n = \text{Cte} = n_0$.

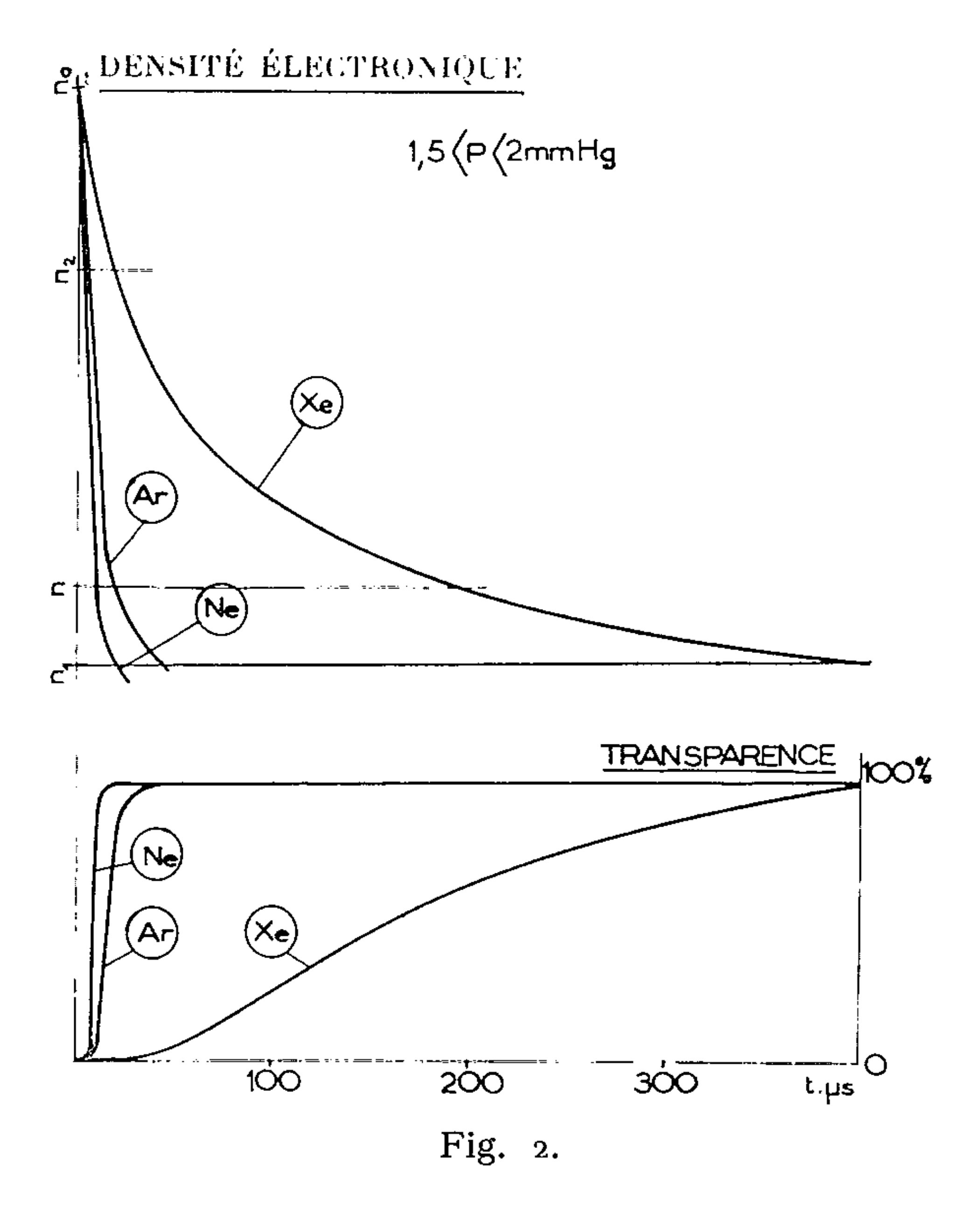


Fig. 2.

Nous avons ensuite, pour une même pression, relevé (*fig.* 2) les courbes expérimentales donnant en fonction du temps, la transparence aux ondes H. F. du gaz ionisé pour différents gaz. En considérant le précédent résultat, où nous admettons que la valeur initiale n_0 est la même pour tous les gaz, nous pouvons alors construire en valeur relative les courbes donnant en fonction du temps la décroissance de la densité électronique. En l'absence de champ continu appliqué ces courbes font apparaître qu'à pression sensiblement égale le temps correspondant à une même variation de densité est d'autant plus long que la masse atomique du gaz utilisé est plus grande. Ce résultat s'explique en remarquant que le coefficient de diffusion libre des électrons est plus élevé dans le néon que dans l'argon et *a fortiori* que dans le xénon.

On sait en effet que le coefficient de diffusion libre des électrons est donné par la relation $D = K\sqrt{T_e}/\sigma_0$ [2] avec σ_0, section efficace totale de collision élastique; T_e, température des électrons (en considérant que leur équilibre thermique se fait en un temps très court par rapport aux temps de désionisation expérimentés) que, d'autre part, nous avons $\sigma_{0(\mathrm{Xe})} > \sigma_{0(\mathrm{Ar})} > \sigma_{0(\mathrm{Ne})}$, il vient $D_{\mathrm{Xe}} < D_{\mathrm{Ar}} < D_{\mathrm{Ne}}$.

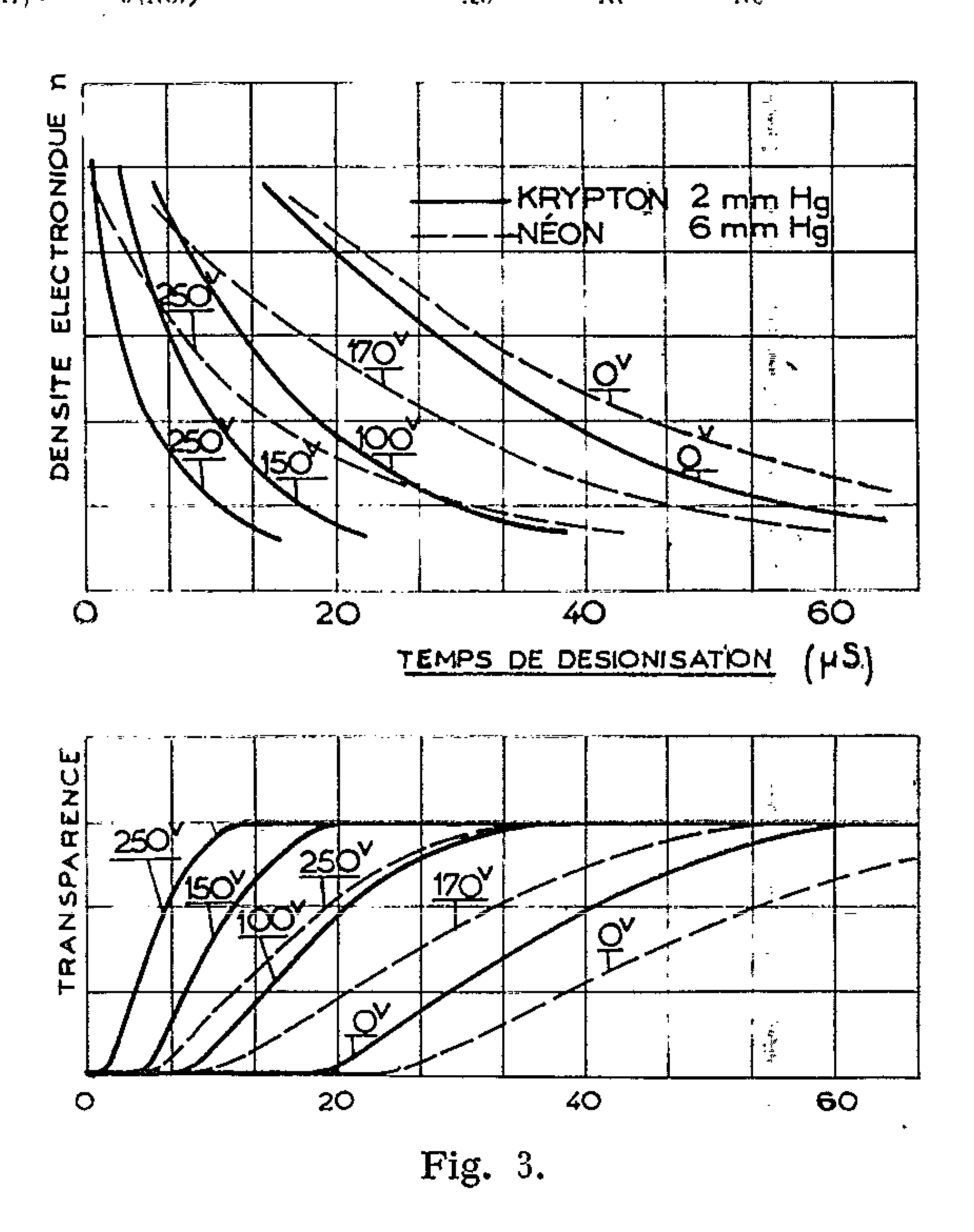


Fig. 3.

Suivant la même méthode que précédemment nous avons tracé les courbes (*fig.* 3) donnant la décroissance de la densité électronique, pour différents gaz, lorsqu'un champ électrique continu est appliqué en permanence aux bornes du tube. En comparant sur ces courbes la variation de la décroissance de la densité en fonction du champ E appliqué pour deux gaz différents, on remarque que l'influence du champ est plus importante pour les gaz de masses atomiques plus élevées. Différents phénomènes peuvent être invoqués pour expliquer que la diminution relative du temps de désionisation est plus importante dans le krypton que dans le néon. On peut en particulier penser que la perte d'énergie des électrons par chocs sur les atomes lourds est plus faible, les électrons sont ainsi moins ralentis ce qui favorise un entraînement plus rapide par le champ.

(1) J. Godart et G. Baravian, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1602.

(2) Delcroix, *Théorie des gaz ionisés*, Dunod, Paris.

(*Laboratoire de Recherches électroniques, Institut du Radium, Paris.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Spectres d'absorption de monocristaux dans l'infrarouge lointain* (50-1 600 μ), *à la température de l'hélium liquide : iodure de césium, quartz, germanium et nitrate de néodyme.*
Note (*) de MM. **Armand Hadni**, **Jacques Claudel**, **Edmond Décamps**, **Xavier Gerbaux** et **Pierre Strimer**, transmise par M. Jean Lecomte.

Les spectres d'absorption des cristaux considérés subissent des modifications spectaculaires aux très basses températures. Les ailes de basses fréquences des vibrations du réseau peuvent disparaître quasi complètement. Au contraire, dans d'autres cas, des transitions nouvelles sont mises en évidence, et la possibilité d'observer des transitions électroniques, même dans l'infrarouge très lointain, n'est pas exclue.

La figure 1 représente le spectre de transmission d'une lame épaisse (1 mm) d'iodure de césium entre 50 et 250 μ. A température ordinaire, l'absorption est totale de 100 à 250 μ. Dans l'hélium liquide, la transmission augmente de façon extraordinaire de 150 à 250 μ, passant de 0 à 100 %. Du côté des hautes fréquences, l'effet est beaucoup plus discret. Ces résultats semblent confirmer des calculs récents de Genzel sur le rôle des phonons du réseau dans l'absorption des photons d'infrarouge lointain par les halogénures alcalins. Ils seront analysés prochainement en détail. La figure 2 semble mettre en évidence un effet analogue, quoique moins

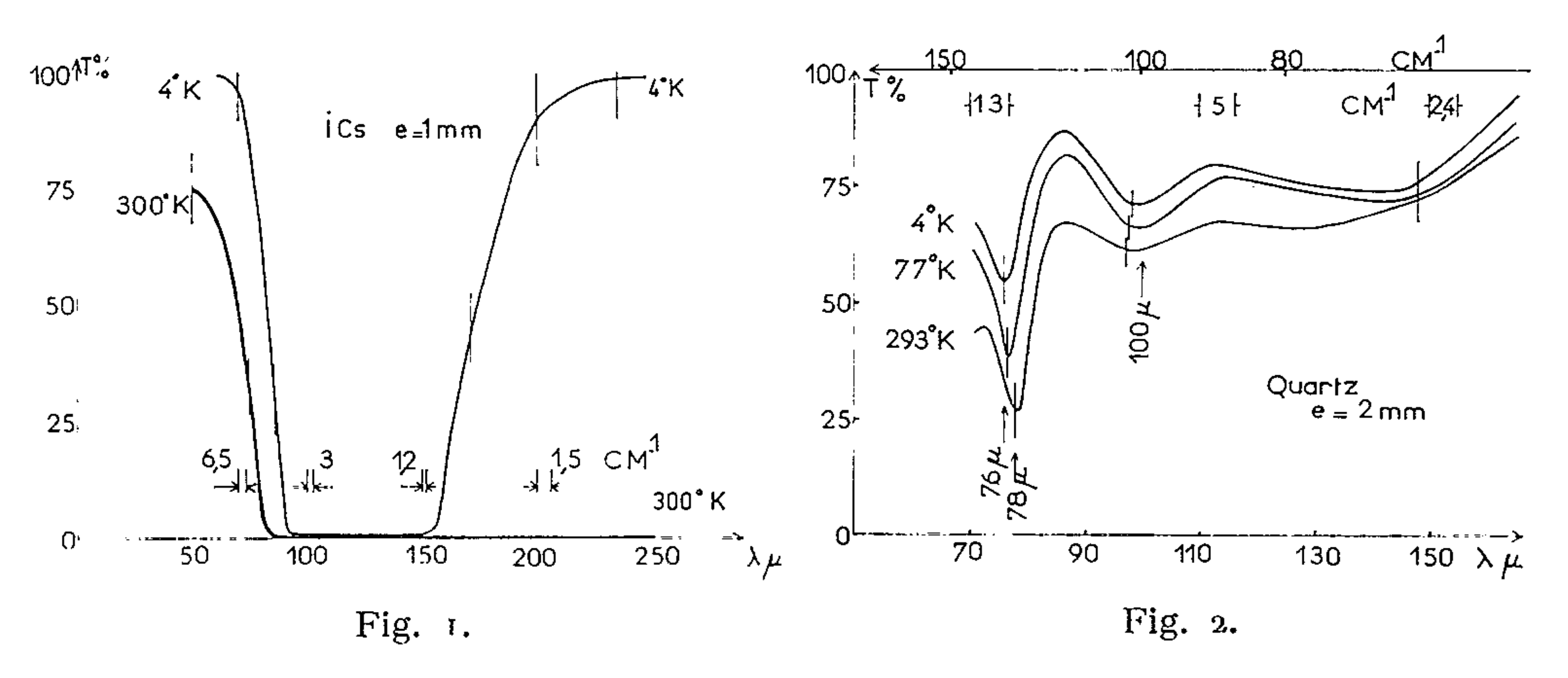


Fig. 1. Fig. 2.

spectaculaire, dans le cas du quartz cristallin. De plus, la bande à 77,6 μ se déplace à 76 μ dès la température de l'azote liquide, en bon accord avec Yaroslavsky. Lorsque la température s'abaisse davantage, la position de la bande ne semble plus se modifier. Toutefois, nous ne pouvons conclure sur ce premier spectre; la résolution, indiquée sur la figure, étant trop faible pour permettre de juger de l'évolution de la largeur de la bande et, par suite, de l'anharmonicité de la vibration responsable. Au point de vue pratique, le quartz, bon conducteur thermique aux basses températures, y apparaît aussi particulièrement transparent.

La figure 3 montre que la bande la plus intense, vers 100 μ, du germanium activé à l'arsenic, n'apparaît guère qu'à la température de l'hélium liquide. Ces bandes, analysées par Zwerdling, proviennent de transitions issues du niveau fondamental 1 s de l'atome d'arsenic. A température ordinaire, le germanium est plus ou moins transparent suivant le nombre de porteurs libres. Pour du germanium très pur ($\rho = 50\ \Omega$-cm), la transmission est élevée vers 100 μ. Le spectre d'interférence (*fig.* 4) montre que l'indice de réfraction est constant, mais que le coefficient d'absorption augmente et tend vers une limite atteinte vers 1 200 μ environ. Une publication ultérieure donnera des mesures concernant des échantillons contenant différentes concentrations d'impuretés et étudiés à plusieurs températures. Il semble, dès maintenant, que les mesures d'absorption des porteurs libres dans l'infrarouge lointain peuvent apporter des renseignements sur leur mobilité.

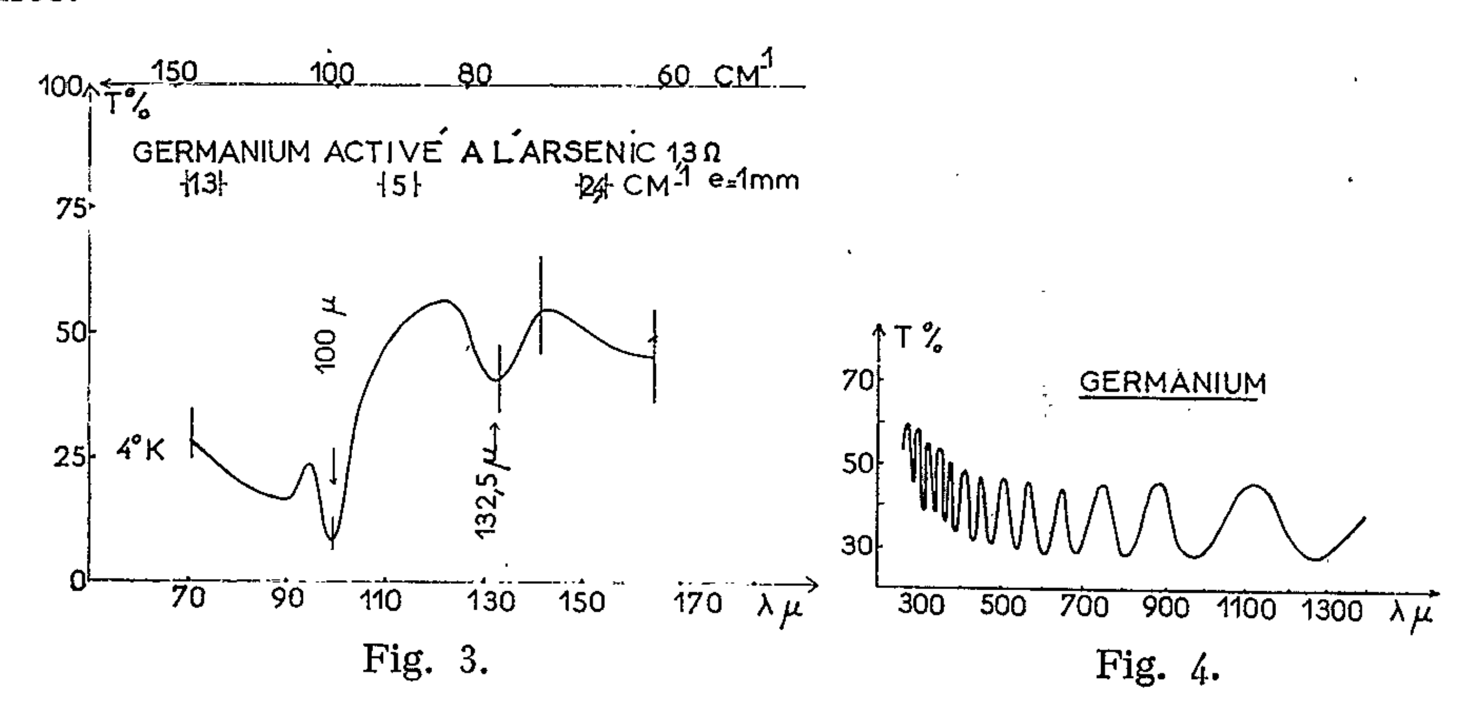


Fig. 3. Fig. 4.

Les travaux de fluorescence de l'école de Dieke ont montré l'existence de niveaux électroniques très bas, pour plusieurs ions de terres rares, variables pour un même ion suivant la nature du cristal où il est incorporé et provenant de la décomposition du niveau fondamental sous l'influence du champ cristallin. D'autre part, les règles de sélection ne semblent pas très strictes, même dans le cas où les ions sont bien séparés dans une solution solide. On aurait donc une nouvelle possibilité d'observer des transitions électroniques dans l'infrarouge le plus lointain. La figure 5 montre que la transparence générale du nitrate de néodyme augmente à basse température, conformément aux exemples précédents. Toutefois, des raies intenses et fines se détachent. Il s'agit évidemment de transitions partant du niveau fondamental, le seul qui soit peuplé de façon appréciable vers 4°K et la figure 6 représente les niveaux observés, quelle que soit leur origine, électronique ou vibrationnelle. Ces raies ne sont plus discernables à température ordinaire où l'agitation thermique dépeuple très sensiblement le niveau fondamental (*fig.* 7). Il est certain qu'il s'agit ici d'un cas où les interactions entre les ions Nd^{+++} et le réseau cristallin [1], d'une part, avec les autres ions Nd^{+++}, d'autre part, sont importantes.

Les niveaux électroniques déterminés par Dieke (115 et 123 cm^{-1}) sont ceux de l'ion Nd^{+++} dilué dans un monocristal de chlorure de lanthane, et il n'y a évidemment pas lieu de rechercher une coïncidence et de rejeter l'hypothèse de transitions électroniques. Toutefois, il peut s'agir de vibrations fortement anharmoniques du réseau, conduisant à des bandes d'absorption,

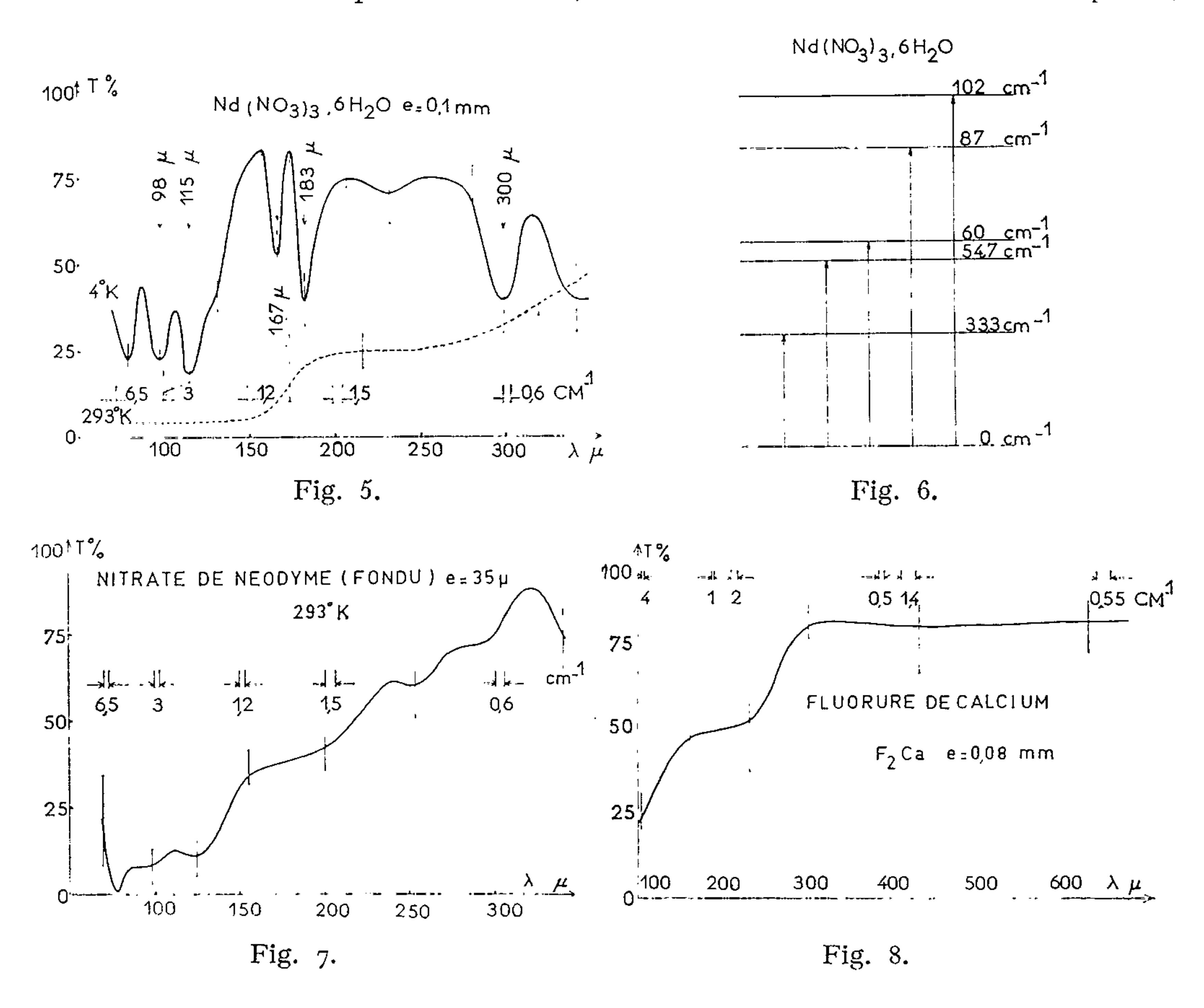


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 7. Fig. 8.

qui s'élargissent suffisamment, lorsque la température augmente, pour ne plus être discernables. L'étude du nitrate de samarium apportera des renseignements. Mais la meilleure méthode consiste à introduire les ions des terres rares dans les mêmes cristaux utilisés par Dieke, chlorure de lanthane et fluorure de calcium, voire tungstate de calcium, qui permettent de diminuer les interactions entre ions et, surtout, de comparer les niveaux que nous trouvons avec ceux déterminés par fluorescence pour le même ion, dans le même champ cristallin. La figure 8 montre que le fluorure de calcium peut devenir assez transparent pour permettre des mesures. Ces études sont en cours pour différents ions et il sera bientôt possible de conclure définitivement.

(*) Séance du 3 septembre 1962.

(1) J.-P. Mathieu, *Ann. Phys.*, (5), 1950, p. 379.

(*Faculté des Sciences de Nancy, Institut de Physique.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Identification des composantes de la transition* $^4A_2 \rightarrow {}^2F_1$ *du rubis*. Note (*) de M. **Jean Margerie**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les raies 15 190, 15 168 et 14 957 cm^{-1} du spectre d'absorption du rubis correspondent respectivement aux transitions $|{}^4A_2\rangle \rightarrow |{}^2F_1, \pm 1/2, a_{\mp}\rangle$; $\rightarrow |{}^2F_1 \pm 1/2, a_{\pm}\rangle$ et $\rightarrow |{}^2F_1, \pm 1/2, a_0\rangle$ de l'ion Cr^{+++}.

Dans le spectre d'absorption du rubis, on s'attend à ce que la transition $^4A_2 \rightarrow {}^2F_1$ donne naissance à trois raies que Sugano et Peter (¹) désignent par R'_1, R'_2 et R'_3. Ces raies R' doivent être voisines des raies R, du côté des grandes fréquences. Sugano et Tanabe (²) ont calculé leur effet Zeeman (intensité et position des composantes). Low (³) a observé trois raies à 14 795, 14 950 et 15 178 cm^{-1} qu'il appelle S_1, S_2, S_3 et qu'il identifie comme les trois composantes de la transition $^4A_2 \rightarrow {}^2F_1$. Ces raies étant trop larges pour permettre une étude d'effet Zeeman, l'identification de Low n'est basée que sur un argument énergétique.

Or, on peut (⁴) mesurer non seulement les coefficients d'absorption optique ordinaires $k^{\rho\nu}$ des raies S, mais les coefficients d'absorption individuels $k^{\rho\nu}_{1/2}$ et $k^{\rho\nu}_{3/2}$ des sous-niveaux Zeeman $|\pm 1/2\rangle$ et $|\pm 3/2\rangle$ de $^4A_2$ (⁵). En comparant ces coefficients individuels avec les prévisions théoriques de Sugano et Tanabe (²) il est possible de vérifier l'identification faite par Low ainsi que l'attribution précise de chacune des raies observées à l'un des trois sous-niveaux théoriquement prévus pour $^2F_1$.

Nous avons réalisé l'expérience sur un rubis de concentration nominale 0,17 %. La température de l'échantillon était 1,83°K. La largeur spectrale de la lumière utilisée était de 15 cm^{-1} environ. Les figures 1 et 2 donnent le résultat des mesures. Nous y avons indiqué les positions des raies S_1, S_2, S_3 de Low (³) ainsi que celles (⁶) des raies R'_1, R'_2, R'_3 obtenues dans la présente étude :

$$(1)\quad \begin{cases} R'_1 : & |{}^4A_2\rangle \rightarrow \left|{}^2F_1, \bar{E}_a\left(\pm\frac{1}{2}, a_{\mp}\right)\right\rangle, & 15\,190\ cm^{-1}; \\ R'_2 : & |{}^4A_2\rangle \rightarrow \left|{}^2F_1, 2\bar{A}\left(\pm\frac{1}{2}, a_{\pm}\right)\right\rangle, & 15\,168\ \text{»}\ ; \\ R'_3 : & |{}^4A_2\rangle \rightarrow \left|{}^2F_1, \bar{E}_b\left(\pm\frac{1}{2}, a_0\right)\right\rangle, & 14\,957\ \text{»}\ . \end{cases}$$

R'_1 et R'_2 sont trop voisines pour être résolues par voie optique. Elles correspondent à la raie S_3 de Low (³). R'_3 correspond à la raie S_2. Nous n'avons pas observé de raie intense à l'emplacement de S_1. Il est possible que la raie observée à 14 795 cm^{-1} par Low ait une intensité dépendant fortement de la concentration (⁷). Ou peut être est-elle due à une impureté autre que Cr^{+++}. En plus de R'_1, R'_2, R'_3 nous observons d'autres raies

plus faibles (à la limite des erreurs d'expérience). Elles correspondent sans doute aux nombreuses raies signalées par Deutschbein [8] et Jacobs [9] dans cette région spectrale : ce sont peut-être des satellites vibrationnels des raies R ou des raies liées aux paires d'ions chrome voisins [7]. Il pourrait être intéressant de les étudier comme nous l'avons fait pour les raies R′, mais cela demanderait, au préalable, une amélioration du rapport signal/bruit dans nos expériences.

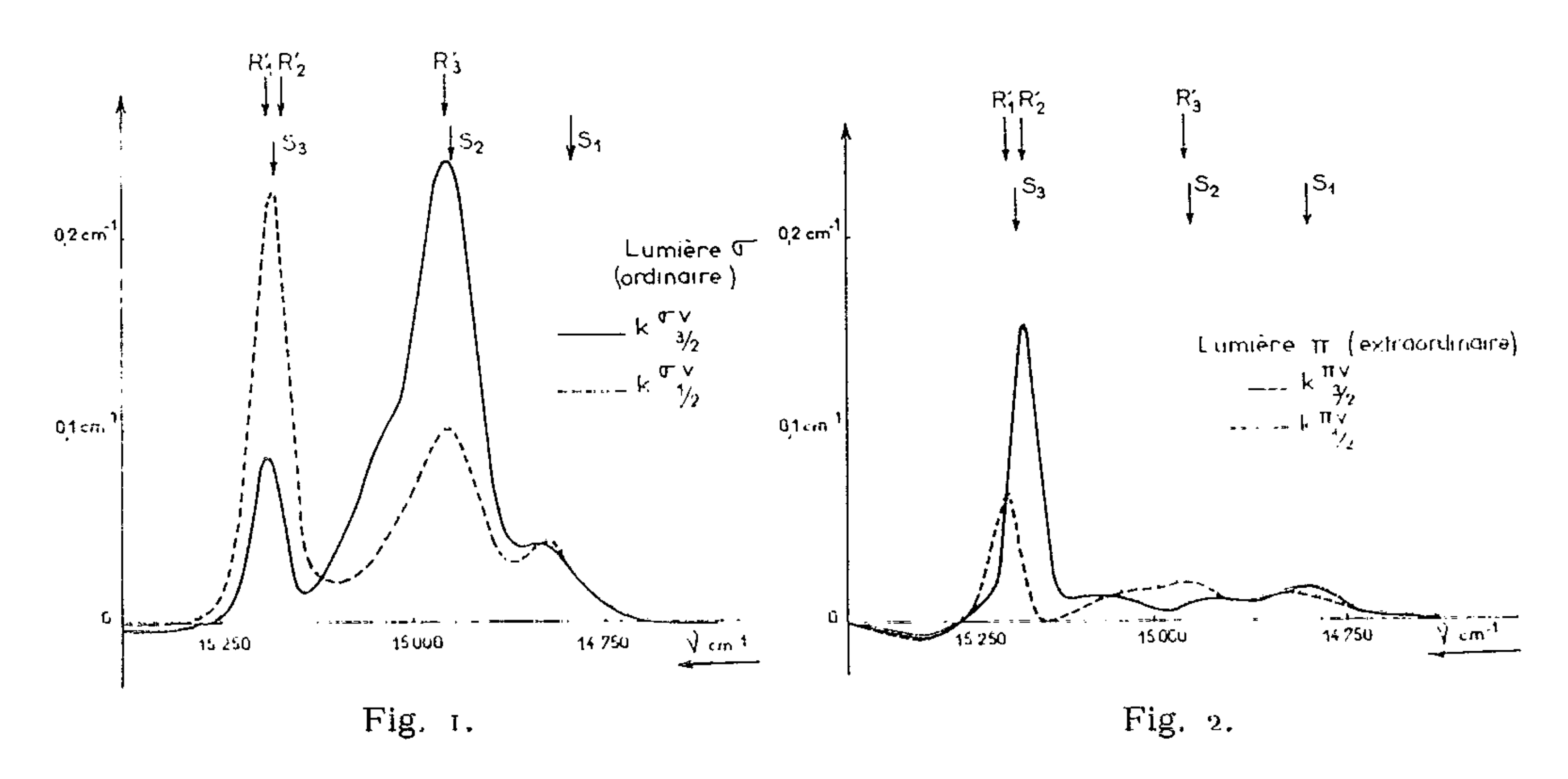


Fig. 1. Fig. 2.

Nous résumons en un tableau les preuves que les figures 1 et 2 apportent à l'identification proposée. Dans la théorie de Sugano et Tanabe [2], les douze intensités (des trois raies, pour les deux polarisations, pour l'absorption à partir de $|{}^4A_2, \pm 1/2\rangle$ ou de $|{}^4A_2, \pm 3/2\rangle$) dépendent de cinq paramètres que nous ajustons ainsi :

$$(2)\quad \begin{cases} \pi = 0{,}36\ \text{cm}^{-1}, & \pi' = 0{,}06\ \text{cm}^{-1}; \\ \sigma = 0{,}40\ \text{cm}^{-1}, & \sigma_0 = 0{,}16\ \text{cm}^{-1}, \quad \sigma' = 0{,}56\ \text{cm}^{-1}. \end{cases}$$

Nous avons alors la comparaison suivante satisfaisante entre théorie et expérience :

		$R'_1 : k_{\frac{1}{2}}$.	$R'_2 : k_{\frac{1}{2}}$.	$R'_3 : k_{\frac{1}{2}}$.	$R'_1 : k_{\frac{3}{2}}$.	$R'_2 : k_{\frac{3}{2}}$.	$R'_3 : k_{\frac{3}{2}}$.
σ	calculé........	0,13 cm⁻¹	0,16 cm⁻¹	0,09	0,08	0,00	0,28
	observé.......	Une seule raie (0,22 cm⁻¹)		0,10	0,09	0,00	0,24
π	calculé........	0,06	0,00	0,02	0,00	0,18	0,00
	observé.......	0,07	0,00	0,02	0,00	0,15	$<0,01$

Low [3] signale un déplacement de la raie S_3 vers le rouge en polarisation extraordinaire (π). Ce phénomène ne s'explique pas par l'existence d'un niveau situé à environ 20 cm⁻¹ au-dessus du fondamental et dont serait issue la raie S_3 en polarisation extraordinaire [10]. Il est dû à l'existence dans ${}^2F_1$ de deux sous-niveaux $\overline{E}_u$ et $2\overline{A}$ trop voisins pour être résolus en absorption optique; la raie π correspondant à l'un d'eux est trois fois

plus intense que celle correspondant à l'autre, alors que les deux raies σ sont d'intensité comparable.

La figure 3 permet de comparer les positions relatives des cinq raies R et R′ telles qu'on les observe avec les résultats des prévisions théoriques de Low (3) et de Sugano et Peter (1) : L'accord est parfait quant à l'ordre

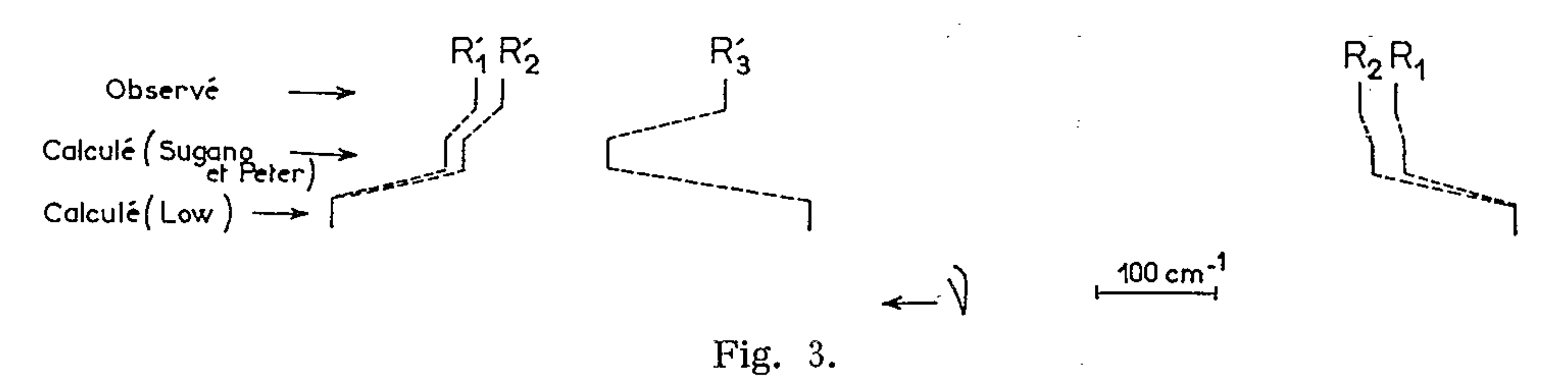


Fig. 3.

relatif des niveaux et raisonnable quant aux valeurs numériques : Tous les intervalles sont prédits à mieux qu'un facteur 2 près. (La théorie de Low ne tient pas compte de la composante trigonale du champ cristallin et c'est pourquoi elle ne rend pas compte des écarts R_1-R_2 et R'_1-R'_2.)

La même méthode a également été appliquée à la troisième raie B_3 du triplet $^4A_2$ — $^2F_2$ (21 352 cm^{-1}) et a permis de confirmer l'identification de Low (3).

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) S. SUGANO et M. PETER, *Phys. Rev.*, 122, 1961, p. 381.

(2) S. SUGANO et Y. TANABE, *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 1958, p. 880.

(3) W. LOW, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1162.

(4) J. BROSSEL et J. MARGERIE, *Proceedings of the 1st International Conference on Paramagnetic Resonance*, Jérusalem, July 1962. (On a conservé ici les notations de cette référence.)

(5) L'axe ternaire de l'échantillon est parallèle au champ magnétique directeur, la lumière se déplace perpendiculairement à cet axe.

(6) Les positions des raies sont connues à ± 10 cm^{-1} près en valeur absolue et leurs écarts à ± 5 cm^{-1} près.

(7) A. L. SCHAWLOW, D. L. WOOD et A. M. CLOGSTON, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959, p. 271.

(8) O. DEUTSCHBEIN, *Ann. Phys.*, V 14, 1932, p. 729.

(9) JACOBS, *Ph. D. Thesis*, John Hopkins University, Baltimore.

(10) Dans cette hypothèse, la raie S_3 n'apparaîtrait pas en polarisation extraordinaire à la température de l'hélium liquide, contrairement à l'expérience.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

PHOTOCONDUCTIBILITÉ. — *Étude de l'évolution, sous l'action des radiations, de la photoconductibilité du fluorogermanate de magnésium.* Note (*) de MM. **Georges Déjardin**, **Joseph Janin** et **Maurice Dailler**, présentée par M. Louis Néel.

La photoconductibilité du fluorogermanate de magnésium a été observée en expérimentant sur une couche (épaisseur : 0,5 mm; surface utile : 1,7 cm^2) de ce produit pulvérulent, disposée entre deux électrodes (disque et grille) de nickel ([1]). Le photocourant I est toujours mesuré dans les mêmes conditions (bon vide, tension égale à 70 V), en plaçant la source de rayonnement (lampe à mercure de 125 W à haute pression) à 35 cm de la surface irradiée. Avec une couche fraîchement préparée, dont la surface est lisse et bien uniforme, l'ordre de grandeur de I est de 10^{-13} à 10^{-12} A. On a constaté, en premier lieu, que I augmente beaucoup lorsque la couche est exposée en permanence, *dans le vide*, pendant plusieurs heures, au rayonnement de la lampe précédente (*sensibilisation*), mais qu'il diminue si l'on procède à une irradiation subséquente *dans l'air* à la pression atmosphérique (*désensibilisation*), les traitements successifs d'effets opposés pouvant être renouvelés à diverses reprises. Par la suite, on a toujours commencé par irradier la couche « vierge » *dans l'air* pendant une douzaine d'heures, ce qui réduit I dans un rapport de l'ordre de 1/2. Les traitements *ultérieurs* dans l'air, s'ils sont suffisamment prolongés, conduisent à des *valeurs finales* de I voisines de celle qui résulte de cette première exposition.

Au cours de la sensibilisation, I croît régulièrement, mais de plus en plus lentement, pour atteindre, après au moins 20 h (lampe à 20 cm) une valeur limite de *saturation* (par exemple, I varie de 5.10^{-13} à 25.10^{-13} A). En même temps, la durée θ de l'établissement du photocourant (dont la valeur maximale I n'est pas obtenue immédiatement) diminue fortement (en passant, par exemple, de 100 à 5 s). La désensibilisation dans l'air nécessite également une exposition d'une vingtaine d'heures (lampe à 20 cm), pendant laquelle la couche se trouve ramenée progressivement à son état initial. La durée θ, dont la variation suit encore celle de I, finit par reprendre sensiblement la valeur correspondant à cet état. On peut répéter plusieurs fois les mêmes opérations, en constatant seulement d'assez faibles variations des valeurs limites de I et de θ.

En réduisant l'intensité du flux incident à l'aide de grilles étalonnées, on trouve que la durée d'irradiation nécessaire pour obtenir la sensibilisation quasi totale est inversement proportionnelle au flux; on peut en conclure que la sensibilisation dépend de la quantité d'énergie reçue par la couche. Les courbes représentant la variation de I avec la durée d'irradiation t sont assez bien représentées par l'équation : $\Delta I_t = \Delta I_s (1 - e^{-t/\tau})$,

dans laquelle ΔI_t désigne l'accroissement de I au temps t, ΔI_s l'accroissement maximal (saturation) et τ une constante qui, en première approximation, est inversement proportionnelle au flux. La désensibilisation à peu près complète résulte aussi de l'intervention d'une certaine dose de rayonnement.

Afin d'apprécier l'efficacité *relative* des radiations responsables des deux effets opposés, on a utilisé des filtres dont les limites de transmission, vers les courtes longueurs d'onde, sont voisines de 2 600 Å (filtre A), 3 000 Å (B), 3 200 Å (C), 3 450 Å (D), 3 900 Å (E) et 4 600 Å (F). On considère, comme critère d'efficacité, le rapport $r = \Delta I_f/\Delta I_s$, ΔI_s étant l'accroissement de saturation sous l'action du rayonnement non filtré, et ΔI_f l'accroissement de I obtenu dans le vide en 30 h — ou la diminution de I qui résulte d'un traitement de 20 h dans l'air — lorsque l'irradiation a lieu à travers l'un des filtres. On a trouvé, par exemple, les valeurs suivantes de r, relatives à la même couche : 0,83 (A), 0,40 (B), 0,23 (C), 0,05 (D) pour la sensibilisation, et 0,95 (A), 0,73 (D), 0,43 (E), 0,09 (F) pour la désensibilisation. Ainsi, dans l'exaltation de la photoconductibilité, le domaine des radiations actives ne s'étend guère au delà de 3 500 Å, tandis que, dans l'évolution inverse, il empiète largement sur le spectre visible, dont les radiations violettes conservent une efficacité assez importante.

L'emploi des filtres A, B, C et D, auxquels on adjoint une lame de verre « Vycor » (limite de transmission vers 2 200 Å), permet de distinguer les radiations qui donnent naissance au photocourant et d'estimer leur efficacité relative. Avec une couche non sensibilisée, on trouve que les radiations de longueurs d'onde supérieures à 3 000 Å n'excitent pas le photocourant. Le spectre d'excitation se prolonge vers les grandes longueurs d'onde s'il s'agit d'une couche sensibilisée. En tenant compte de la transmission spectrale des filtres et de la distribution de l'énergie dans le rayonnement de la lampe (raies et fond continu), on peut même tracer approximativement, dans ce cas, la courbe de variation avec la longueur d'onde de l'efficacité relative (à énergie égale); la décroissance est très rapide de 2 600 à 3 200 Å, mais un résidu de photoconductibilité se manifeste jusqu'à 3 650 Å.

Toutes les observations précédentes se rapportent au fluorogermanate de magnésium pur. Si l'on incorpore à ce produit 0,4 % en poids de manganèse, ce qui a pour effet de le rendre fortement fluorescent, son comportement est nettement modifié. Le photocourant d'une couche « vierge » est du même ordre de grandeur, mais le premier traitement dans l'air provoque une diminution plus considérable de I (qui devient, par exemple, six fois plus faible). La sensibilisation par irradiation dans le vide s'effectue plus lentement et nécessite une dose de rayonnement plus élevée (de 25 % environ); en outre, l'accroissement maximal ΔI_s est *relativement* plus important (I passant, par exemple, de 10^{-13} à 16.10^{-13} A). La désen-

sibilisation est tout d'abord plus rapide, ce qui permet de réduire à une dizaine d'heures la durée de l'irradiation dans l'air qui ramène la couche à l'état initial. Au cours de ces traitements, la durée θ varie de la même manière qu'avec le produit pur. En ayant recours aux filtres déjà mentionnés, et à la même méthode de comparaison (considération du rapport r, les durées d'irradiation étant convenablement choisies), on trouve que, pour la sensibilisation du produit activé au manganèse, les radiations de longueurs d'onde supérieures à 2 600 Å sont beaucoup moins efficaces (par exemple, on obtient, pour r, 0,88 avec le « Vycor » et 0,46 avec le filtre A). Par contre, le domaine des radiations qui produisent la désensibilisation s'étend encore plus loin vers les grandes longueurs d'onde (les valeurs de r correspondant aux filtres A, E et F sont, par exemple, 0,96, 0,53 et 0,23).

Les phénomènes observés paraissent liés à la fixation ou à la libération d'oxygène par la couche, l'évolution ayant alors lieu par voie photochimique. Ce point de vue semble confirmé par d'autres expériences relatives à la photocoloration du fluorogermanate de magnésium. Qu'il s'agisse d'oxygène présent dans le réseau ou adsorbé par les grains, on est conduit à admettre que le manganèse favorise la fixation, ce qui explique la forte diminution de I après la première irradiation dans l'air, la désensibilisation plus rapide, l'accroissement de la durée de la sensibilisation et, pour celle-ci, l'efficacité plus faible des radiations de grandes longueurs d'onde.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 400; *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2e série, 7, 1962, p. 70.

(*Institut de Physique générale, Lyon.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectrographie α du radium 224 et de ses dérivés.* Note (*) de M. **Robert J. Walen**, présentée par M. Francis Perrin.

Le spectre magnétique α du ^{224}Ra montre plusieurs raies nouvelles de faible intensité attribuables à ^{216}Po (1 raie), ^{220}Rn (1 ou 2 raies) et ^{224}Ra lui-même (3 raies). Les énergies α de quelques dérivés du ^{225}Ra ont été déterminées par comparaison directe.

La spectrographie α du ^{224}Ra, corps n'ayant pas encore été examiné depuis les recherches de Rosenblum et Coll. (1) et Asaro (2) par les procédés maintenant courants pour assurer un fond faible, a été reprise à cause de l'intérêt théorique présenté par les noyaux situés dans les régions dites de transition.

Le dispositif expérimental, le dépouillement et le mode d'analyse des résultats sont en tous points pareils à ceux décrits dans un travail précédent concernant ^{223}Ra (3), la source étant préparée ici par recul (§. 26 *b*).

La substance de départ, ^{228}Th, d'origine artificielle (^{226}Ra irradié provenant d'Amersham) contenait comme contamination principale ^{229}Th (30% en poids), et de ce fait les spectres observés montraient faiblement les raies des dérivés de ^{225}Ra covolatilisé avec ^{224}Ra. Afin de déterminer par leur évolution dans le temps les origines des diverses raies, cinq spectres ont été enregistrés durant quelques mois dans la gamme d'énergie 5-7,5 MeV et deux spectres dans la gamme 6-9 MeV.

La source, fortement couverte d'aluminium volatilisé dans le vide pour éviter les contaminations du spectrographe par les reculs successifs, ne permettait pas une détermination directe de l'énergie dont l'échelle a donc été ajustée au moyen des repères suivants : $^{216}Po_0$, $^{224}Ra_0$ et $^{224}Ra_1$ déterminés par Bastin-Scoffier (4) vis-à-vis des standards absolus ^{223}Ra et dérivés de Rytz (5), et $^{212}Bi_0$ et $^{212}Bi_1$, standards de Rytz.

Les résultats concernant la famille du ^{224}Ra sont consignés dans le tableau I. Leur discussion sera donnée dans une prochaine publication, ensemble avec celle des données récentes obtenues au laboratoire sur la famille de ^{226}Ra.

Accessoirement, l'énergie des raies α de quelques membres de la famille de ^{225}Ra a pu être précisée, car la covolatilisation des deux isotopes du radium assure à ces deux émetteurs une géométrie strictement identique. Néanmoins, cette nouvelle intercomparaison d'énergie avec des émetteurs qui ne sont pas des standards absolus eux-mêmes augmente les erreur globales qui sont ici de l'ordre de 2 keV. Les résultats sont : ^{217}At, 7066; $^{221}Fr_0$, 6340; $^{221}Fr_1$, 6124 ± 3; $^{225}Ac_0$, 5825.

Ces énergies sont plus élevées de ∼ 10 keV que celles établies antérieurement (11) par suite, probablement de la révision des énergies de certains standards.

TABLEAU I.

Émetteur.	N° de la ligne.	E_α(keV).	$h\nu$(keV).	Intensité.	Remarques.
^{224}Ra	0	5 684	0	0,94	–
	1	5 447	241	0,055	–
	2	5 159	534	$7,3.10^{-5}$	(^{a})
	3	5 049	647	7,2 »	(^{a})
	4	5 032	664	3,1 »	(^{b})
Fond	–	<5 000	–	3.10^6	–
^{220}Rn	0	6 287	0	~ 1	–
	1	5 747	550 ± 3	$(7 \pm 2).10^{-4}$	(^{c})
^{216}Po	0	6 777	0	~ 1	–
	1	5 984	808	$(2,1 \pm 0,4).10^{-5}$	(^{b})
^{216}At	–	de 7 000 à 8 600	–	$I < 5.10^{-6}$	(^{e})
X	–	5 312	–	3.10^{-6}	(^{d})

(^{a}) Lignes α nouvelles, mais prévues par coïncidences α-γ par (^{6}) (intensités : 10^{-4} et 10^{-4}).

(^{b}) Ligne nouvelle.

(^{c}) Ligne nouvelle, mais prévu par coïncidence α-γ par (^{7}) (intensité : $\sim 3.10^{-4}$ et $h\nu = 542$) et par (^{8}) (intensité : $\sim 3.10^{-3}$, $h\nu = 545$). Malgré l'intensité élevée, les erreurs sont grandes à cause de la proximité de la raie $^{212}Bi_2$(5 767 keV) beaucoup plus intense.

(^{d}) Ligne qui n'a pu être attribuée. Elle disparaît avec ou avant le ^{224}Ra. Elle ne peut être identifiée avec une impureté connue. Supposée appartenir au ^{224}Ra, elle correspondrait à un facteur d'empêchement F = 2 000 et à une énergie difficile à concevoir (niveau situé entre le 2^+ et le $2'^+$ du ^{220}Rn). Si elle appartient à ^{220}Rn, le niveau correspondant dans ^{216}Po serait de 1 000 keV avec F = 5, valeur très basse.

(^{e}) Karlik et Bernert (^{9}) ont cru mettre en évidence l'instabilité β_- de ^{216}Po avec embranchement 10^{-4} vers ^{216}At. L'effet observé était dû probablement aux protons projetés à partir du mica épais servant à raccourcir les parcours. D'après le spectre obtenu ici le ^{216}Po apparaît comme β_- stable, comme l'ont prévu Foreman et Seaborg (^{10}) sur la base des cycles fermés.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) S. Rosenblum, M. Valadares, M. Perey et J. Vial, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1009.
(2) F. Asaro, F. S. Stephens et I. Perlman, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 1494.
(3) R. J. Walen, V. Nedovessov et G. Bastin-Scoffier, *Nucl. Phys.*, 35, 1962, p. 232.
(4) G. Bastin-Scoffier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3854.
(5) A. Rytz, *Helv. Phys. Acta*, 34, 1961, p. 240.
(6) F. S. Stephens, F. Asaro et I. Perlman, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 796.
(7) L. Madansky et F. Rasetti, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 464.
(8) Communication privée citée par D. Strominger, J. M. Hollander et G. T. Seaborg, *Rev. Mod. Phys.*, 30, 1958, p. 585.
(9) B. Karlik et T. Bernert, *Naturwiss.*, 31, 1943, p. 492.
(10) B. M. Foreman et G. T. Seaborg, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 7, 1958, p. 305.
(11) F. S. Stephens, *Thèse*, 1955, U.C.R.L. 2970.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'équilibre des oxydes d'uranium entre* 1200 *et* 1800°C. Note (*) de Mme **Anne Marie Anthony**, MM. **Raisaku Kiyoura** et **Toshiyuk Sata**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le système uranium-oxygène est un des plus complexes de la série des éléments actinides. En effet si quelques oxydes sont stœchiométriques, il en existe d'autres dont le rapport O/U varie de 1 à 3. De nombreuses études ont été faites sur la solubilité de l'oxygène dans l'uranium et sur le diagramme de phase U-O jusqu'à 1200°C. Au-dessus de cette température, il existe très peu de renseignements. Par une méthode de trempe d'échantillons portés entre 1200 et 1800°C, par l'emploi de la thermobalance et par une étude au diffractomètre aux rayons X, nous avons tenté d'étudier l'équilibre

$$UO_{2,60} \rightleftharpoons UO_{2,25} + \frac{7}{40} O_2. \qquad (1)$$

Le matériau de départ a la composition U_3O_8 et il est obtenu par calcination du diuranate d'ammonium à 800°C. Les échantillons utilisés ont un diamètre de 12 et 3 mm d'épaisseur après pressage à 2 t/cm². Au moyen d'un fil de Pt-Rh 20 % passé au travers d'un trou percé au centre de l'échantillon, celui-ci est suspendu soit dans un four de carbure silicium pour des températures inférieures à 1500°C, soit dans un four à enroulement de molybdène pour atteindre 1800°C. Près de l'échantillon est placée la soudure d'un thermocouple Pt Rh 13-Pt ou Pt Rh 40-Pt Rh 20. La régulation de la température est assurée à ± 2°C, et chaque échantillon est maintenu à température fixe pendant 1 à 3 h, dans un débit (50 à 100 ml/mn) d'azote et d'oxygène, (en proportions connues). Puis il est brusquement trempé dans l'eau. Après séchage dans l'alcool et broyage, une partie de la poudre est placée dans un creuset de platine; celui-ci est suspendu sous le plateau d'une balance à 0,1 mg et est placé dans un four à 700°C dans une atmosphère d'hydrogène.

On réalise la réduction suivante :

$$UO_{2+x} + xH_2 \rightarrow UO_2 + xH_2O.$$

La perte de poids permet de connaître le rapport O/U de l'échantillon trempé. En opérant avec différents mélanges azote-oxygène et à différentes températures, nous avons obtenu les courbes isobares de la figure 1.

Ces courbes montrent qu'à haute température, c'est la solution solide $UO_{2,25}$ (ou U_4O_9) qui est stable et que pour une pression partielle d'oxygène donnée, la température d'équilibre $UO_{2,25}$-$UO_{2,60}$ est fixe. D'après la règle des phases, nous pouvons conclure à l'existence de deux phases dans le domaine de composition O/U de 2,25 à 2,60, contrairement à ce que certains auteurs ont avancé [1]. Ces deux phases ont été confirmées

à partir des études de diagrammes des rayons X, comme le montre la figure 2, où sont portées les intensités de différentes raies pour des rapports O/U compris entre 2,25 et 2,60.

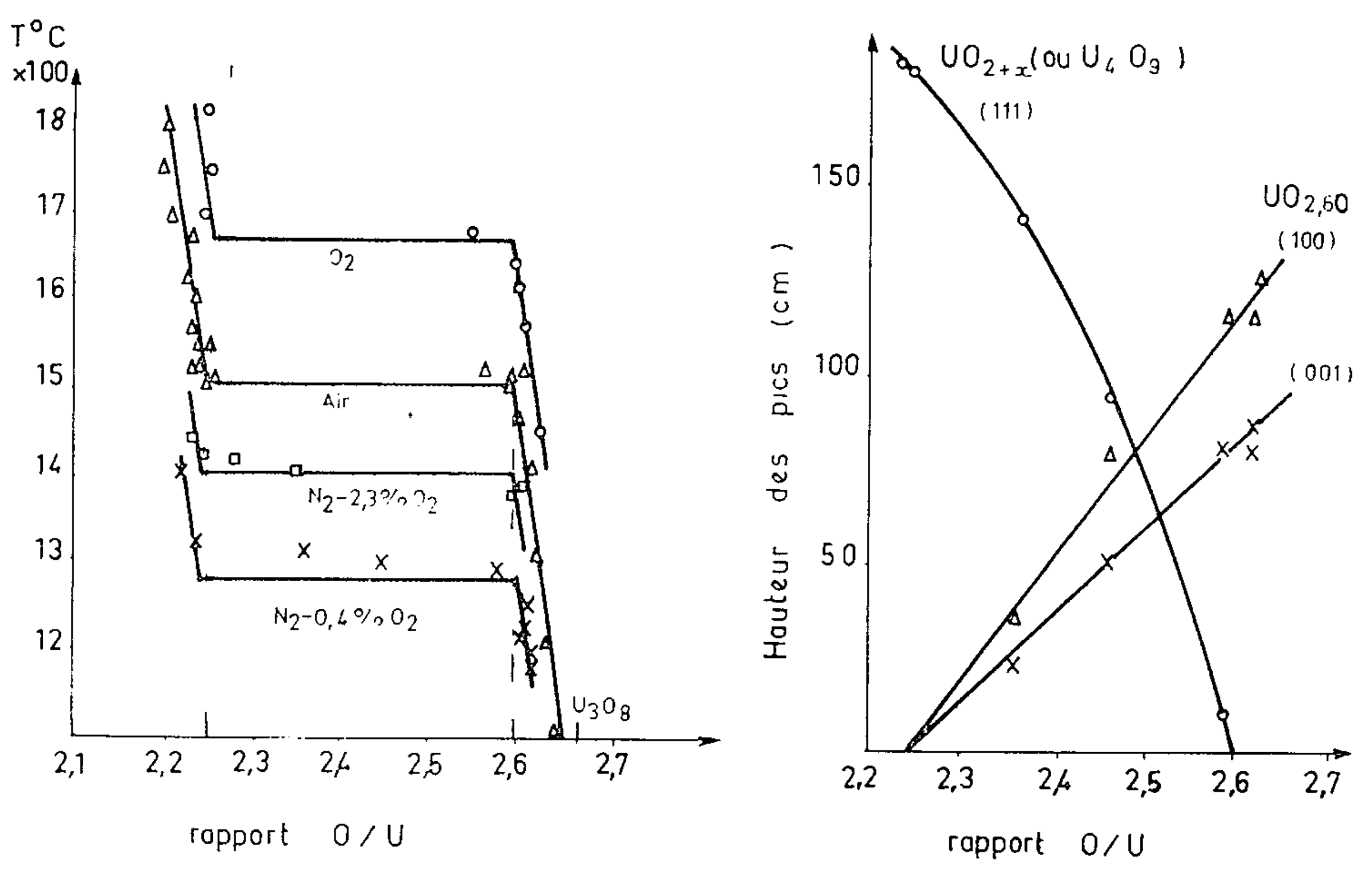


Fig. 1. – Température d'équilibre de $UO_{2,60}-UO_{2,25}$ Fig. 2. – Etude aux rayons X

D'après l'équation (1), la constante d'équilibre K_p est

$$K_p = p_{O_2}^{\frac{7}{10}},$$

p_{O_2} est la pression partielle d'oxygène.

Les expériences indiquent une relation linéaire entre l'inverse de la température absolue 1/T°K de décomposition de $UO_{2,60}$ en $UO_{2,25}$ (ou U_4O_9) et le log p_{O_2} pour T compris entre 1400 et 2 000°K (*fig.* 3).

$$(2) \qquad \log p_{O_2} = -\frac{20\,920}{T} + 10,94.$$

Cette équation est en accord avec les résultats, à plus basses températures, données par W. Biltz [2] et par K. Sudo [1], mais diffère de ceux de P. E. Blackburn [3].

A partir de l'équation (2), le calcul permet de déterminer la chaleur, l'enthalpie libre et l'entropie de la réaction pour la décomposition de $UO_{2,60}$ en $UO_{2,25}$ à 2 000°K :

$\Delta H^o =$ 16,75 kcal/mol de $UO_{2,60}$;

$\Delta G^o = -$ 0,77 kcal/mol de $UO_{2,60}$;

ΔS^o = 8,76 e. u./mol de $UO_{2,60}$.

De ces faits, il résulte que la limite entre la région à une phase UO_{2+x} (ou U_4O_9) et la région à deux phases, $UO_{2,25}$ ou U_4O_9-$UO_{2,60}$, a lieu pour O/U égal à 2,250 à 1295°C dans un mélange N_2-0,4 % O_2, 2,250

à 1400°C dans N_2-2,3 % O_2, 2,257 à 1510°C dans l'air et 2,270 à 1665°C dans l'oxygène. Ce résultat est en accord avec celui publié par L. E. J. Roberts (4). Dans nos expériences, nous n'avons pas trouvé de zone à une phase homogène de U_4O_9, il apparaît plutôt que la phase stable soit une solution solide UO_{2+x}.

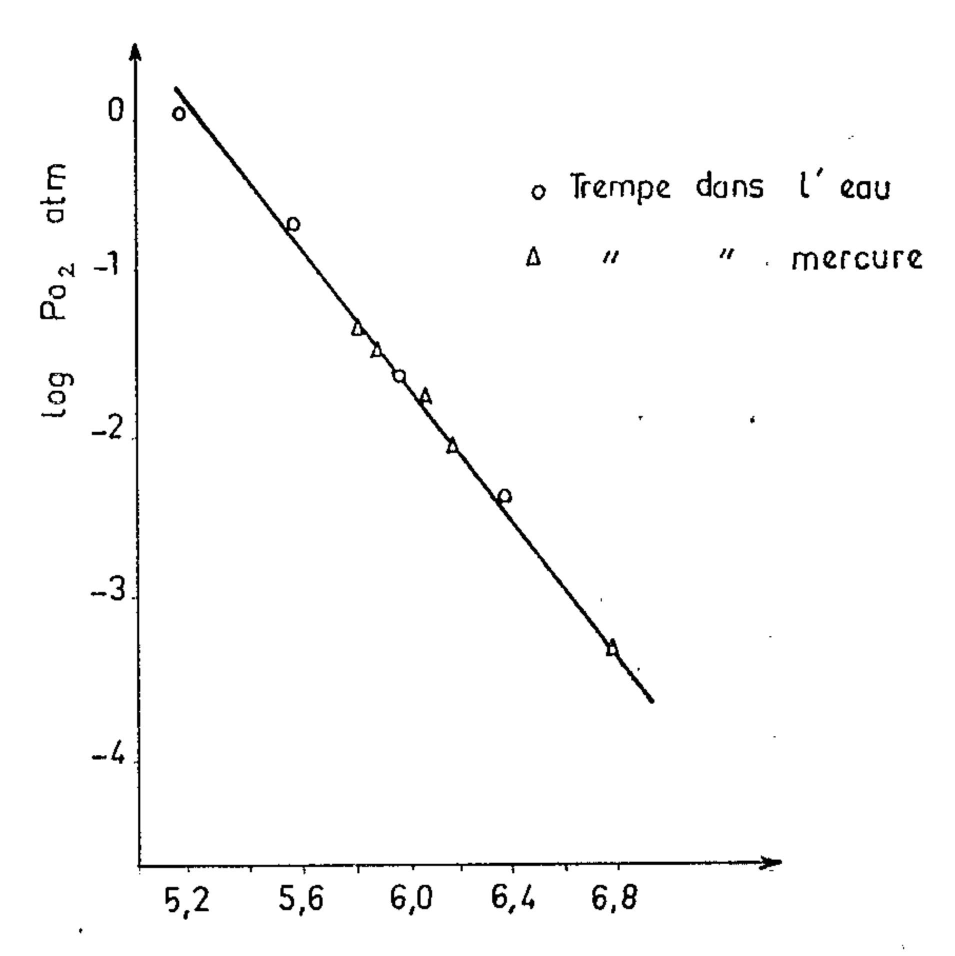


Fig. 3. — Logarithme de la pression d'oxygène pour l'équilibre $UO_{2,60} \rightleftharpoons UO_{2,25} + \frac{7}{40} O_2$

D'autre part, la figure 1, ne montre pas l'apparition de la forme U_3O_7 à haute température. Pour obtenir d'autres précisions à plus hautes températures, il est nécessaire de travailler à des pressions d'oxygène plus élevées, et de compléter cette étude par des examens précis aux rayons X, pour rechercher les structures présentes.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) K. Sudo et A. Kigoshi, *Bull. of research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy*, Sendai, Japan, 16, n° 2, 1960, p. 109-115.
(2) W. Biltz et H. Muller, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 163, 1927, p. 257.
(3) P. E. Blackburn, *J. Phys. Chem.*, 2, n° 8, 1958, p. 898-908.
(4) L. E. J. Roberts, *J. Inorg. and Nuclear Chemistry*, 22 nos 3-4, 1961, p. 213.

(Laboratoire des Échanges Thermiques, C.N.R.S., Paris et The Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction de l'europium trivalent par l'amalgame de cadmium en milieu de chlorure.* Note (*) de Mme **Mylène Bréant** et M. **Jean-Claude Merlin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'examen des courbes intensité-potentiel relatives à l'oxydation de Cd (Hg) en Cd^{2+} et à la réduction de Eu^{3+} en Eu^{2+} montre que la réaction entre les deux systèmes n'est pas possible en milieu non complexant, mais qu'elle le devient en milieu $|Cl^-| \neq 10$ N. Les auteurs ont vérifié que la réaction avait effectivement lieu, qu'elle était totale et que la vitesse n'était limitée que par la diffusion des ions Eu^{3+}. Cette méthode de réduction ne provoque pas de dégagement gazeux.

Nous proposons une nouvelle méthode de réduction de l'europium trivalent déduite de la comparaison des courbes intensité-potentiel relatives, d'une part à l'oxydation de l'amalgame de cadmium en ions Cd^{2+}, d'autre part à la réduction des ions Eu^{3+} en ions Eu^{2+}; on sait que la réduction n'a lieu que si $E_{1/2\,\text{an.}} \leq E_{1/2\,\text{cath.}}$.

Vlcek ([1]) a constaté que le système Eu^{3+}/Eu^{2+} irréversible en milieu non complexant ($HClO_4$ 6.10^{-2} N) devenait réversible en milieu Cl^- très concentré et nous avons nous-même constaté que l'addition de chlorure déplaçait la courbe d'oxydation de Cd (Hg) de 110 mV vers les potentiels

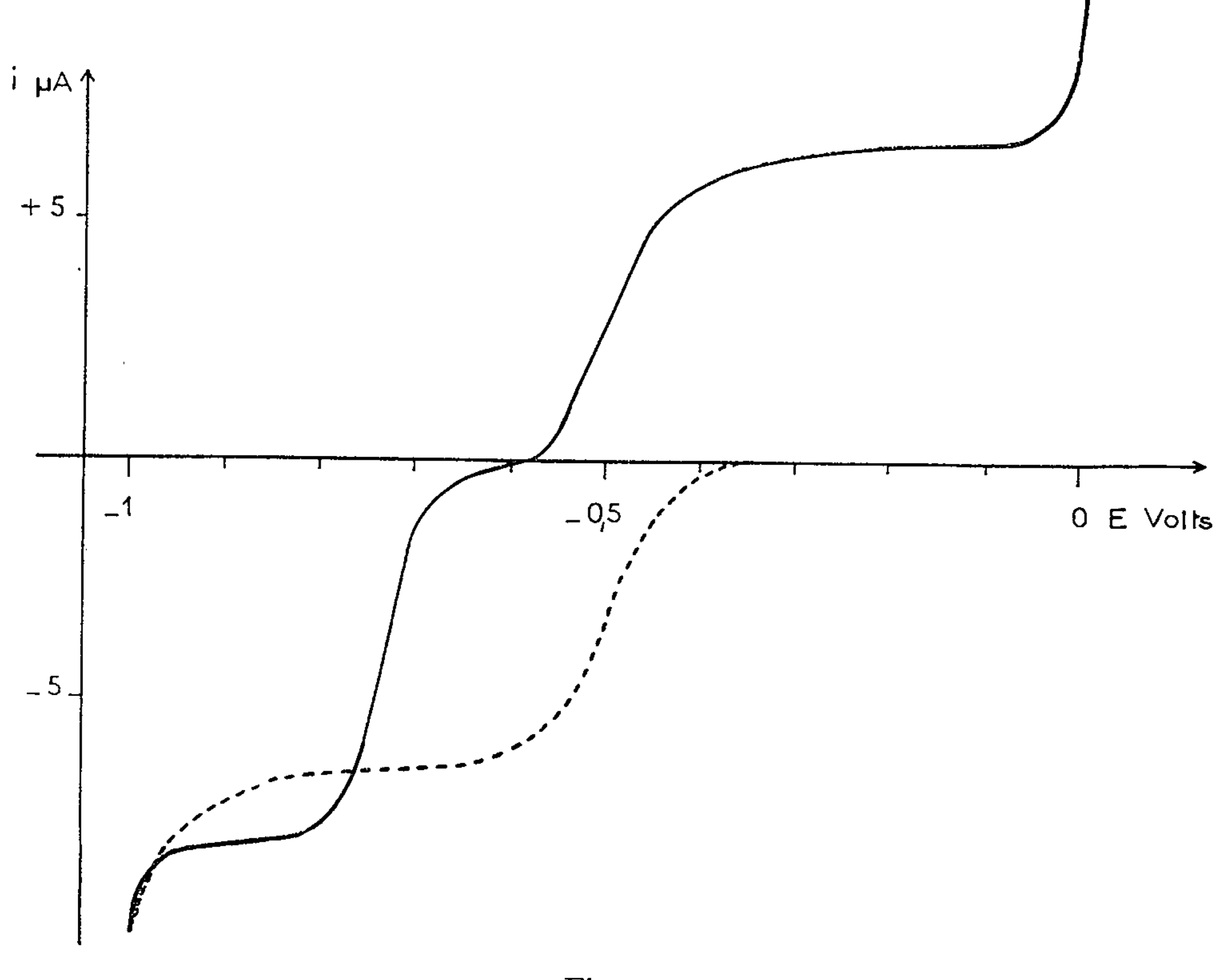


Fig. 1.
En pointillé : polarogramme initial.
En trait plein : polarogramme final.

négatifs. La comparaison entre les valeurs $E_{1/2}$ rassemblées dans le tableau I, montre que la réduction de Eu^{3+} en Eu^{2+} par Cd (Hg) n'est pas possible en milieu non complexant, mais qu'elle le devient en milieu complexant.

Solution-tampon.	Potentiel de demi-vague en V/E.C.S.		
	$Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$.	$Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$.	$Cd(Hg) \rightarrow Cd^{2+}$.
$HClO_4$ 6.10^{-2} N	—0,49 (1)	—0,66 (1)	—0,54 (2)
$HClO_4$ 6.10^{-2} N + Cl_2Ca 4,3 M	—0,52 (1)	—0,53 (1)	—0,65

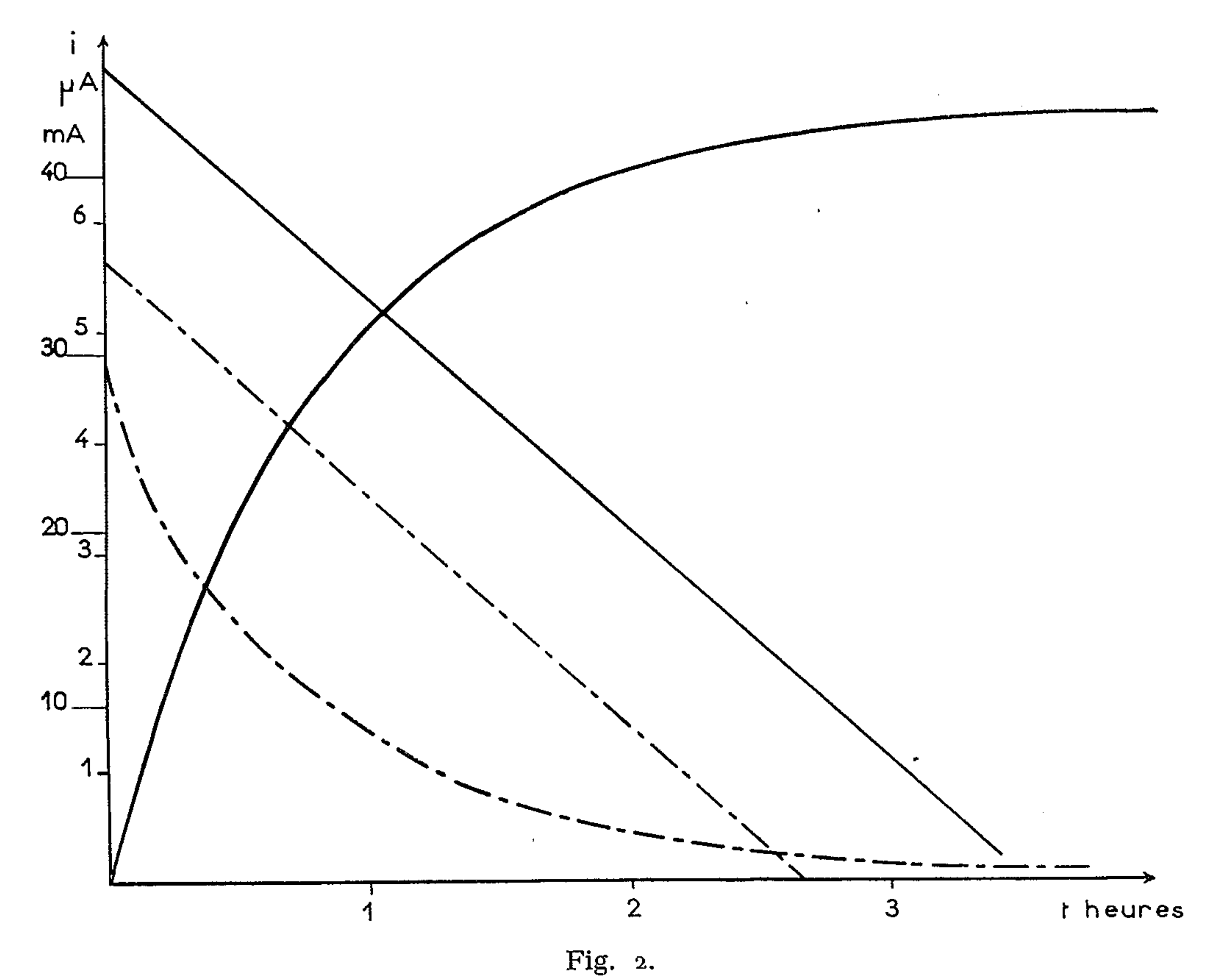


Fig. 2.
En traits pleins : réduction par l'amalgame.
En pointillés : réduction au potentiostat.

Nous avons vérifié ces prévisions en réduisant les ions Eu^{3+} 4.10^{-3} M par l'amalgame 10^{-1} N en milieu complexant. Le polarogramme initial de la solution ne comporte que la vague de réduction des ions Eu^{3+}; au bout de 4 h, cette vague a complètement disparu (*fig.* 1) et nous observons, d'une part la vague d'oxydation des ions Eu^{2+} formés, d'autre part la vague de réduction des ions Cd^{2+} introduits en solution par l'oxydation de l'amalgame. La hauteur de cette dernière vague correspond exactement à une solution 4.10^{-3} N en ions Cd^{2+}; la réduction de Eu^{3+} en Eu^{2+} est donc totale.

Nous avons suivi la réaction par ampérométrie à — 0,2 V sur électrode à gouttes de mercure protégée, selon la technique de Laitinen et Burdett [3]. L'intensité du courant suit une loi exponentielle croissante en fonction du temps et la transformée $\log(i_{\text{lim}} - i) = f(t)$ est une droite de pente : 119 mn/un. log (*fig.* 2).

Nous avons par ailleurs réduit à potentiel contrôlé (— 0,75 V/E. C. S.) la même solution d'ions 4.10^{-3} M en milieu complexant. L'enregistrement du courant de réduction en fonction du temps met en évidence une exponentielle décroissante dont la transformée $\log(i_{\text{rés}} - i) = f(t)$ est une droite de pente 117 mn/un. log (*fig.* 2).

La réduction par l'amalgame de cadmium est donc tout à fait identique à celle obtenue au potentiostat à — 0,75 V/E. C. S. et la vitesse de réaction n'est limitée que par la diffusion des ions Eu^{3+} en solution.

La méthode de réduction ainsi mise au point conduit à une réaction sans dégagement gazeux, ce qui représente un avantage sur la méthode classique faisant appel à l'amalgame de zinc en milieu acide.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) A. A. Vlcek, *Chem. listy.*, 52, 1958, p. 214.
(2) Mme M. Bréant et J. C. Merlin, *Electrochimica Acta* (sous presse).
(3) H. A. Latinen et L. W. Burdett, *Anal. Chem.*, 22, 1950, p. 833.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,*
1, *rue Raulin, Lyon, Rhône.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude cinétique de l'oxydation de* NiS_2 *pulvérulent à basse température et à faible pression.* Note (*) de M. **Jean-Claude Colson** et Mme **Denise Delafosse**, transmise par M. Louis Hackspill.

Le disulfure de nickel s'oxyde à partir de 280°C suivant le schéma simple : $NiS_{2(s)} + O_2 \rightarrow NiS_{(s)} + SO_2^{\nearrow}$. Dans les conditions expérimentales, l'ordre formel est $n = 2/3$, l'attaque est uniforme et l'énergie d'activation relative au processus chimique interfacial est de 32 kcal. On établit la loi de vitesse en fonction des différents paramètres.

Au cours de l'étude de l'oxydation de Ni_3S_2 à basse température et faible pression, nous avions constaté [1] que le disulfure, phase intermédiaire d'oxydation, s'oxydait lui-même à partir de 280°C environ. L'étude particulière de cette oxydation confirme ce résultat. L'analyse du gaz formé permet d'identifier SO_2 et l'analyse radiocristallographique effectuée point par point, sur des échantillons en cours d'oxydation dans l'intervalle de température 280-370°C, indique la seule présence de la phase solide NiS à côté de la phase initiale NiS_2.

L'oxydation a donc lieu suivant le schéma simple :

$$NiS_{2(s)} + O_2 \rightarrow NiS_{(s)} + SO_2^{\nearrow}$$

Au-delà de 380°C, s'étend le domaine d'oxydation du monosulfure formé et la réaction devient beaucoup plus complexe [2]. A partir de 400°C le disulfure est lui-même instable et se décompose spontanément suivant le schéma $NiS_2 \rightarrow NiS + S$ [3], le soufre formé brûlant en présence d'oxygène.

La forme de la courbe expérimentale (*fig.* 1) représentant l'avancement de la réaction en fonction du temps permet de supposer que le processus de germination donnant naissance à l'interface réactionnel est très rapide, de telle sorte que la progression de l'interface est le processus limitatif de la vitesse. En effet, il n'est possible de déceler aucune période de latence, la vitesse initiale étant maximale. La courbe globale de la réaction traduit donc l'avancement de l'interface réactionnel. Comme l'épaisseur de l'échantillon (masse : 26 mg; diamètre de la couche : 23 mm) et les domaines de température et de pression explorés sont choisis de telle façon [4] que le processus de diffusion intergranulaire ne soit pas le plus lent, les conditions sont réunies pour que l'attaque de toute la surface du réactif soit uniforme. Appelons x, la fraction de l'échantillon initial consommée à l'instant t. Soit $x = -(m - m_0)/m_0$, où m est la masse restante de la phase initiale à l'instant t et m_0 la masse de cette phase à l'instant initial. x exprime le degré d'avancement de la réaction en fonction du temps. Les courbes expérimentales (*fig.* 2) ont été obtenues à partir d'une série d'échantillons identiques de même origine.

Le gaz sulfureux formé est entraîné dans un piège à air liquide. On a étudié successivement l'influence de la pression d'oxygène à température

constante (de 12 à 80 mm Hg) et celle de la température (de 300 à 370°C) à pression constante (P = 40 mm Hg).

D'autre part, en portant le logarithme de la vitesse globale

$$v = -\frac{1}{m_0}\frac{dm}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

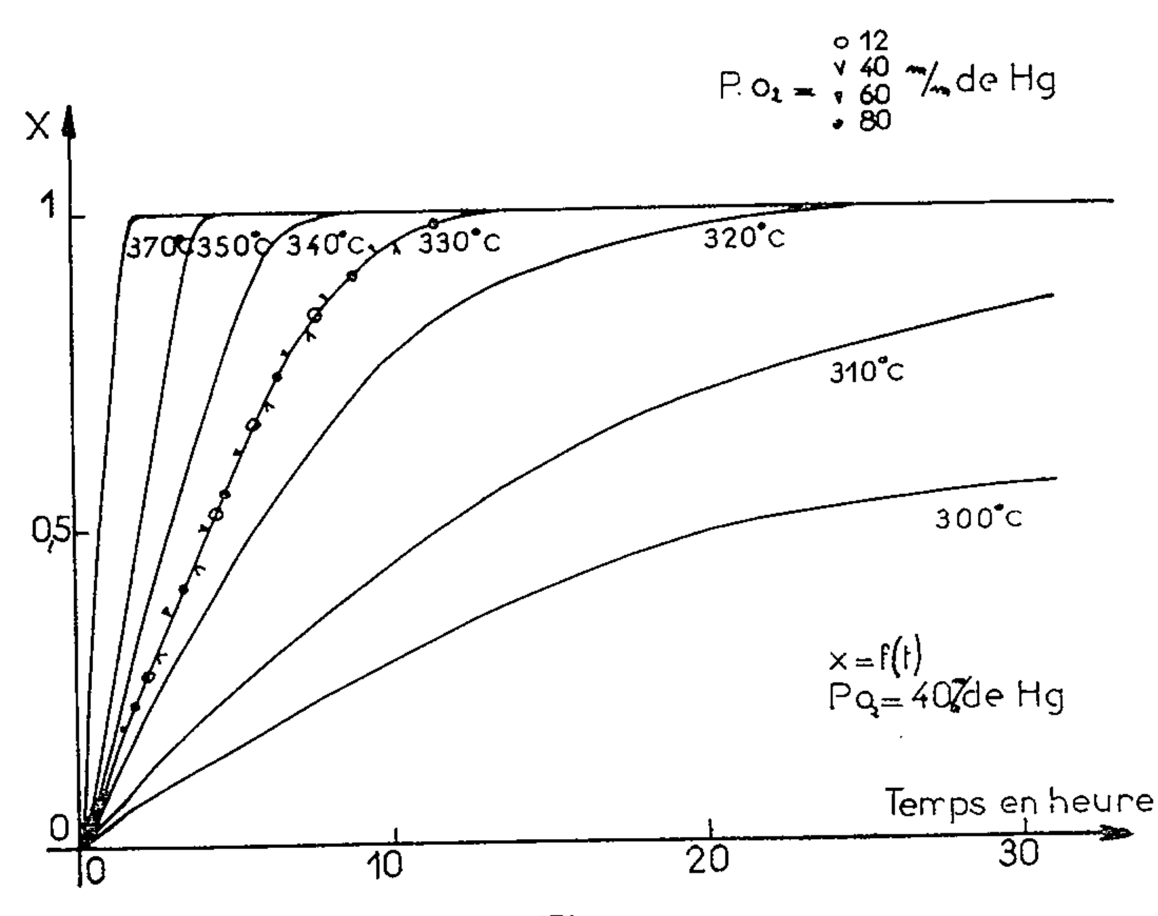


Fig. 1.

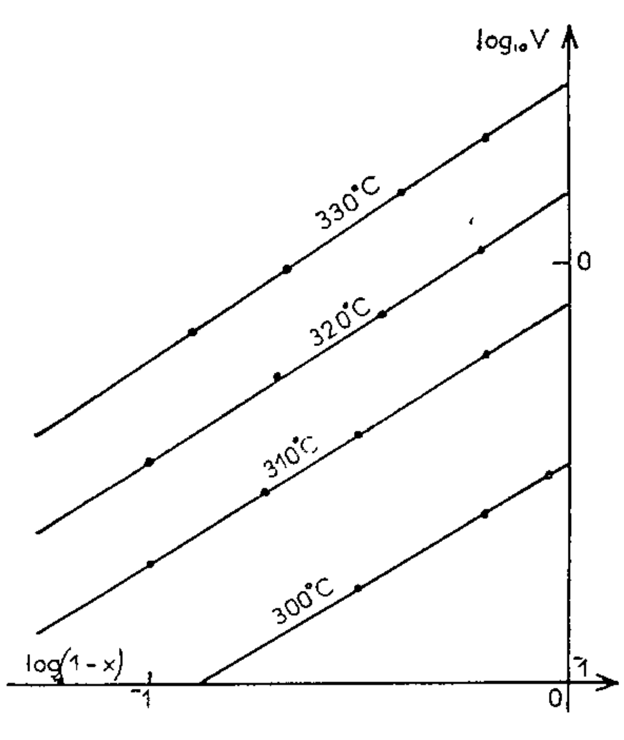


Fig. 2.

en fonction du logarithme de la fraction de la phase NiS_2 restante : $(1 - x)$, on constate (*fig.* 2) que l'on obtient des droites approximativement parallèles pour une série d'expériences faites à des températures différentes. La pente de ces droites est très voisine de 2/3.

Les conséquences que l'on peut tirer de cette valeur de l'ordre formel de la réaction par rapport à la masse du réactif solide initial sont les suivantes :

1° Le lit réactionnel ayant la forme d'une couche mince de diamètre très grand par rapport à son épaisseur, l'existence de l'ordre 2/3 confirme que l'attaque de l'échantillon solide est bien uniforme.

2° La dispersion des dimensions des grains autour d'une valeur moyenne étant faible et la forme de chaque grain se rapprochant d'un cube ou d'une sphère, la valeur 2/3 prise par l'ordre formel permet d'admettre que la progression de l'interface réactionnel pour chaque grain est représentée par une fonction linéaire du temps de la forme $r = r_0 - kt$ [(4), (5)], c'est-à-dire que la vitesse interfaciale spécifique est constante.

3° De ce fait, dans les conditions expérimentales, l'avancement de l'interface réactionnel n'est pas influencé par la formation d'une couche de NiS_2, la diffusion de l'oxygène et du gaz sulfureux à travers cette couche n'étant pas un phénomène limitatif de la vitesse de réaction.

4° Dans le domaine de la pression d'oxygène exploré, ce facteur physique ne paraît pas non plus avoir d'influence sur la vitesse d'avancement de l'interface réactionnel : ainsi à 320°C (*fig.* 2) les courbes $x = f(t)$ obtenues à des pressions s'échelonnant entre 12 et 80 mm de mercure coïncident rigoureusement. Dans ces limites, la loi de vitesse serait donc d'ordre nul par rapport à la pression d'oxygène.

5° La couche de NiS_2 formé ne modifiant pas la vitesse interfaciale, l'énergie d'activation calculée à partir d'expériences à températures différentes se rapporte réellement au mécanisme chimique interfacial. Dans des conditions de température et de pression fixées, la vitesse globale de la réaction peut se mettre sous la forme : $v = \sum_i k_i S_i$, où k_i est la vitesse interfaciale spécifique relative à un grain et S_i l'aire de l'interface réactionnel pour un grain. Si $k_i = k$ est constant et identique pour chaque grain, $v = k \sum_i S_i = kS$. La vitesse globale v est alors proportionnelle à l'étendue de l'interface réactionnel total S. La détermination de l'énergie d'activation à partir de la vitesse interfaciale spécifique $k = h[f(T)]$ doit donc se faire pour des étendues identiques de l'interface réactionnel, c'est-à-dire pour le même degré d'avancement de la réaction. Les valeurs de l'énergie d'activation E trouvées pour quelques degrés d'avancement différents sont les suivantes :

x	0,25	0,33	0,5	0,66
E(kcal)	30	30,2	35	32,5

On peut donc prendre pour E la valeur moyenne : 32 kcal.

6° *En résumé*, la loi de vitesse dans les conditions expérimentales décrites peut donc s'écrire sous la forme

$$v = k_T S = m_0 h (1 - x)^{\frac{2}{3}} p(O_2)^0 e^{-\frac{E}{RT}}.$$

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) D. DELAFOSSE, J. C. COLSON et P. BARRET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3210.
(2) D. DELAFOSSE, J. C. COLSON et P. BARRET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3685.
(3) G. PANNETIER, L. DAVIGNON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 2131.
(4) P. BARRET, L. BONNETAIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3, 1961, p. 576-581.
(5) B. DELMON, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 16, n° 9, 1961, p. 1477.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Formule et structure cristalline du carbure de Hägg.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Sénateur, Robert Fruchart** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des propriétés physicochimiques du carbure de Hägg s'est heurtée jusqu'ici aux difficultés inhérentes aux composés instables. La formule chimique de ce carbure, identifiée par Hägg ([1]) en 1934, est encore incertaine : Fe_2C disent certains, $Fe_{20}C_9$ disent d'autres [([2]) à ([6])], $Fe_3C_{1,05}$ pense-t-on aussi ([7]). Sa structure serait orthorhombique ([8]) : aucune précision n'est d'ailleurs donnée quant au groupe d'espace. On sait qu'il est ferromagnétique ($\theta_c = 248^o$).

Nous nous sommes proposés d'aborder les problèmes de constitution et de structure du carbure de Hägg en faisant intervenir le jeu de substitution sur les atomes de fer. La mise en solution solide ne peut se faire par diffusion thermique de l'élément substituant, car il est interdit de dépasser 450°, température limite de la stabilité du carbure. Nous avons appliqué une méthode déjà employée dans le cas de la cémentite, à savoir la carburation d'oxydes mixtes. Cette carburation par un mélange $CO + H_2$ vers 300°C conduit effectivement à des phases dérivant du carbure de Hägg. Cette substitution du cobalt au fer se traduit par une montée du point de Curie, qui passe de 248°C pour le carbure de Hägg à une température voisine de 320°C pour la phase limite obtenue. Cette substitution s'accompagne d'une déstabilisation.

Le cobalt a donc une action déstabilisante sur le carbure de Hägg et la cémentite ([9]). Par contre, le soufre et l'azote les stabilisent ([10]). Ces analogies laissent supposer que le manganèse stabilise le carbure de Hägg, puisqu'il stabilise la cémentite ([11]).

Par ailleurs, les données de la littérature relatives aux carbures de manganèse [([12]), ([13])], en dépit de divergences, mentionnent l'existence entre autres carbures, de deux composés de formule Mn_3C, l'un isomorphe de la cémentite, l'autre de structure hexagonale. Cette analogie partielle des carbures de fer et de manganèse, nous avons cherché à l'étendre au carbure de Hägg et nous avons été amenés à reprendre l'étude du système Mn-C.

Un examen systématique des carbures de manganèse, sur la base des considérations précédentes, nous a permis de constater l'isomorphisme du carbure de Hägg avec le carbure Mn_5C_2 étudié par Kuo et Pearson ([14]); nous avons obtenu ce carbure par l'action de carbone pulvérulent sur le manganèse en poudre à 700°C, en ampoule de silice vide d'air.

La structure de Mn_5C_2 est monoclinique ([14]) : groupe d'espace C $2/c$ — C_{2h}^6, avec les paramètres

$$a = 11{,}66 \text{ Å}, \quad b = 4{,}573 \text{ Å}, \quad c = 5{,}086 \text{ Å}, \quad \beta = 97°45'.$$

Le carbure de Hägg obtenu par carburation de nitrure de fer (8) à 400°C a pour paramètres

$$a = 11{,}56\ \text{Å}\ (^3),\qquad b = 4{,}573\ \text{Å},\qquad c = 5{,}058\ \text{Å},\qquad \beta = 97°44'.$$

Il en résulte que la formule la plus vraisemblable pour le carbure de Hägg est Fe_5C_2. Nous publierons prochainement les relations de structure du carbure de Hägg et de la cémentite.

(*) Séance du 24 septembre 1962.
(1) HÄGG, *Z. Krist.*, A, 89, 1934, p. 92-94.
(2) GLUUD, OTTO et RITTER, *Ber. chem. Ges.*, 62, 1929, p. 2483; *Ber. Ges. Kohlentech*, 3, 1931, p. 40.
(3) BAHR et JESSEN, *Ber. chem. Ges.*, 66, 1933, p. 1238.
(4) BRILL et MARCK, *Z. Phys. Chem.*, 133, 1928, p. 443.
(5) HOFMAN et GROLL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 191, 1930, p. 414.
(6) HUI, MEROC et BOULLE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3216.
(7) MARION, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1118.
(8) JACK, *Proc. Roy. Soc. London*, 195, 1949, p. 56.
(9) DRAIN, *Thèse*, Lille, 1952 [*Ann. Chim.*, (12), 8, 1953, p. 900].
(10) BRIDELLE, *Thèse*, Lille, 1954 [*Ann. Chim.*, (12), 10, 1955, p. 824].
(11) Mme LESAGE, *Thèse*, Lille, 1959 [*Ann. Chim.*, (13), 6, 1961, p. 623].
(12) PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale*, XVI, p. 826.
(13) PICON et FLAHAUT, *XVIe Congrès international de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957 (*Composés solides des métaux de transition*, p. 201).
(14) KUO et PEARSON, *J. Iron Steel Inst.*, 178, 1954, p. 39.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences d'Orsay* et *Centre d'Études de Chimie métallurgique de Vitry*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le tellurite neutre d'uranyle*, $(UO_2)(TeO_3)$. Note (*) de M. **Parviz Khodadad**, présentée par M. Georges Chaudron.

A la suite de notre étude du tellurite d'uranium tétravalent [1], nous avons entrepris des recherches sur le tellurite d'uranyle au sujet duquel nous n'avons trouvé aucune indication bibliographique.

Méthode de préparation. — Du bioxyde de tellure TeO_2 est dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré. On évapore la plus grande partie de l'excès d'acide et ensuite on refroidit la solution concentrée ainsi obtenue. Par addition d'eau, en grande quantité, il se forme un précipité blanc cailleboteux lourd qui tombe au fond assez rapidement; il s'agit d'acide tellureux. Par lavages successifs à l'eau, par décantation, on élimine la majeure partie d'acide chlorhydrique présent et l'on arrive à un pH voisin de 3, des eaux de lavage. Le précipité ainsi préparé est additionné aussitôt d'une solution saturée d'acétate d'uranyle, en grand excès. On laisse reposer en agitant de temps en temps. Au bout de 24 h de contact environ, un lourd précipité de couleur jaune fait place au précipité blanc initial. Après 2-3 jours, on peut séparer le produit et on le lave à l'eau jusqu'à élimination complète des ions chlore. On sèche à l'étuve à 110°C jusqu'à poids constant.

Il est bon de souligner que dans cette préparation on doit éviter la chaleur. En effet, la réaction se produit entre les ions uranyles et l'acide tellureux fraîchement précipité. Ce dernier a une forte tendance à se déshydrater pour donner du bioxyde TeO_2, presque inactif vis-à-vis des ions uranyle dans les mêmes conditions opératoires. Or cette réaction de déshydratation, qui a lieu même à la température ordinaire, est notablement favorisée par la chaleur. En pratique, on a donc intérêt à effectuer la préparation ci-dessus dans un bain de glace pour conserver à l'acide tellureux toute sa réactivité.

Composition du produit. — Une méthode d'analyse toute particulière a été mise au point pour établir la composition du produit ci-dessus. Nous avons ainsi trouvé, comme formule brute $UTeO_5$ qui, compte tenu des ions décelés par ailleurs, doit s'inscrire : $(UO_2)(TeO_3)$, correspondant au tellurite neutre d'uranyle, à l'état anhydre.

Notons au passage qu'il n'existe pas d'hydrate de ce sel. En effet, le spectrogramme X obtenu à partir du produit au sein de son eau-mère est strictement identique à celui du produit desséché.

Caractères physiques. — Le tellurite d'uranyle obtenu par le procédé ci-dessus constitue une poudre microcristalline de couleur jaune. Cette couleur passe à l'orange à chaud et réapparaît en refroidissant le produit.

Le diagramme Debye-Scherrer ne s'interprète guère dans les systèmes simples à l'aide des abaques. On y relève principalement les distances inter-

réticulaires suivantes, exprimées en angstroms : 5,37 F; 4,73 mF; 3,68 F; 3,17 F; 3,11 F; 2,69 F; 2,59 ff; 2,522 ff; 2,467 fff; 2,368 F; 2,298 ff; 2,217 mF; 2,156 ff; 2,031 mF; 1,966 F; 1,844 f; 1,789 mF; 1,736 mF; 1,666 f; 1,610 ff; 1,550 F.

La densité du tellurite d'uranyle, mesurée au picnomètre est de $d_0^4 = 7,57$.

Propriétés chimiques. — Le tellurite d'uranyle est pratiquement insoluble dans l'eau. Par des mesures comparatives, nous avons constaté que la solubilité du tellurite d'uranyle ne dépasse guère celle du bioxyde de tellure.

Le tellurite d'uranyle se dissout dans les acides forts et non dans l'acide acétique.

La soude et la potasse le transforment en tellurite et uranate alcalins.

Le comportement du tellurite d'uranyle vis-à-vis de l'air a été suivi par la méthode thermogravimétrique. Une perte de poids est observée à partir de 800°C. Il faut atteindre environ 1000°C pour réaliser la décomposition complète du produit; on assiste alors au départ du bioxyde TeO_2 en fumées blanches et le résidu n'est autre que l'oxyde d'uranium U_3O_8.

Le tellurite d'uranyle chauffé sous vide se dissocie à 800 ± 10°C. Les mesures nous ont conduit à l'équation suivante de la réaction

$$3(UO_2)(TeO_3) = U_3O_8 + 3TeO_2 + \frac{1}{2}O_2.$$

A la température de dissociation, prend naissance de l'oxyde TeO_2 qui se dépose sur les parties froides de l'appareil. D'autre part, l'oxyde UO_3 qui serait issu de cette réaction, se trouvant en dehors de son domaine de stabilité, se transforme instantanément en oxyde U_3O_8 en abandonnant de l'oxygène.

L'ensemble des caractères du tellurite d'uranyle nous permet de croire que ce produit peut avoir un intérêt analytique dans certains cas. A titre d'exemple, il nous semble pouvoir servir avantageusement dans le dosage des ions $(TeO_3)^{2-}$ en présence des ions $(SO_4)^{2-}$.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) P. KHODADAD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1079.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation des amides mandéliques des β-phényl-éthylamines en tétrahydrooxobenzazépines.* Note (*) de M. **Michel Hamon**, présentée par M. Marcel Delépine.

La cyclisation des amides mandéliques des β-phényléthylamines par des déshydratants : acide sulfurique, phosphorique ou mieux polyphosphorique conduit à des 1H-phényl-1 tétrahydro-2.3.4.5 oxo-2 benzazépine-3.

La 1 H-phényl-1 tétrahydro-2.3.4.5 diéthoxy-8.9 oxo-2 benzazépine-3 a été obtenue par J. Chazerain à partir de l'acide benzoylaminoéthyl-2 diéthoxy-4.5 benzilique qui, réduit en acide diphénylacétique correspondant puis débenzoylé, est lactamisé ensuite par la chaleur.

R
R
NH (I) $R = -O-C_2H_5$
O (II) $R = -H$
C_6H_5
NH_2
CO_2H (III)
C_6H_5

Fig. 1.

Mais une voie d'accès différente peut être envisagée : c'est la cyclisation des amides mandéliques de β-phényléthylamines.

Petyunin [1] avait signalé en 1952 que l'amide mandélique de la phényl-éthylamine ne pouvait subir de condensation intramoléculaire sous l'influence de l'acide sulfurique, alors que celle-ci était réalisable dans le cas de l'amide benzilique. Il en avait conclu que les amides d'acides α-hydroxylés dans lesquels un seul radical aromatique est attaché au carbone du carbinol, n'étaient pas cyclisables.

Dans le cas de la substitution en 3.4 de la β-phényléthylamine par deux groupes éthoxy, il nous a été possible d'obtenir aisément la cyclisation.

L'amide est traitée par l'acide sulfurique pur pendant 3 à 4 h à la température ordinaire ou mieux pendant 24 h à 0°. Une large dilution dans la glace pour éviter tout échauffement, amène la précipitation de l'oxo-2 benzazépine (I). En présence d'un peu d'éther le produit cristallise spontanément.

Mais l'acide sulfurique provoque une déséthoxylation non négligeable, ce qui nous a conduit à utiliser l'acide phosphorique.

Si l'acide phosphorique à 85 % ne donne que des quantités infimes de produit, l'acide phosphorique à 100 % au bain-marie bouillant pendant 1 h nous a donné un rendement de 71 %.

L'acide polyphosphorique à 83 % d'anhydride pendant 1 h 30 mn à une température de 60° nous a permis d'élever ce rendement à 83,3 %.

La substitution par les groupes éthoxy favorisant la cyclisation, nous pouvions nous attendre à de plus grandes difficultés avec l'amide de la β-phényléthylamine non substituée.

L'acide sulfurique pur à température ordinaire ne donne que de faibles quantités de produit cherché, très difficile à séparer.

Il en est de même pour l'acide phosphorique à 100 % au bain-marie bouillant, tandis qu'il est absolument sans action à la température ordinaire ou même à 50-60°.

Seul l'acide polyphosphorique à 83 % d'anhydride donne de très bons résultats par chauffage 3 h à 60°, puisqu'on atteint un rendement quasi théorique en produit brut.

Par simple dilution aqueuse, on obtient un précipité qui s'organise spontanément de 1 H-phényl-1 tétrahydro-2.3.4.5 oxo-2 benzazépine-3 (II).

La preuve de la cyclisation est faite par l'ouverture du cycle lactamique par hydrolyse alcaline au moyen de la potasse amylique à l'ébullition pendant 1 h 30 mn. On obtient l'aminoacide libre (III) et son chlorhydrate.

Amide mandélique de la diéthoxy-3.4 phényléthylamine. — Cristaux incolores, F 89-90°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, insolubles dans l'eau. $C_{20}H_{25}O_4N = 343$. Calculé %, C 69,99; H 7,28; O 18,66; N 4,08; trouvé %, C 70,13; H 7,15; O 19,21; N 4,04.

Amide mandélique de la phényléthylamine. — Cristaux incolores, F 97-98°. Mêmes solubilités que la précédente.

1 *H-phényl-1 tétrahydro-2.3.4.5 oxo-2 benzazépine-3.* — Cristaux incolores, F 189°, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau. $C_{16}H_{15}ON = 237$. Calculé %, C 81,01; H 6,33; O 6,75; N 5,91; trouvé %, C 81,13; H 6,50; O 6,49-6,63; N 5,86-5,80.

Acide aminoéthyl-2 diphénylacétique. — Cristaux incolores, F 165-168°, insolubles dans l'eau, solubles dans les solutions acides et alcalines $C_{16}H_{17}O_2N = 255$.

Chlorhydrate de l'acide aminoéthyl-2 diphénylacétique. — Cristaux incolores, F vers 130°, solubles dans l'eau, le méthanol, insolubles dans l'éther. $C_{16}H_{17}O_2N$, H Cl = 291,5. Calculé %, Cl 12,18; trouvé %, Cl 12,08.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) P. A. PETYUNIN, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* (traduction anglaise), 22, n° 700, 1952, p. 761.

(*Laboratoire de Pharmacie, hôpital Boucicaut, Paris, 15e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation de certains alcools secondaires γ-éthyléniques en cétones saturées.* Note (*) de MM. **Jean Colonge** et **Jean-Claude Brunie**, présentée par M. Marcel Delépine.

Traités par l'acide polyphosphorique, certains alcools secondaires γ-éthyléniques s'isomérisent en cétones saturées.

On sait que les alcools γ-éthyléniques sont isomérisables en tétrahydrofurannes ou en tétrahydropyrannes substitués par action des acides plus ou moins concentrés. Nous avons constaté que, traités par l'acide polyphosphorique, donc en l'absence d'eau, certains de ces alcools, du type (I), conduisent à des cétones saturées isomères (II).

$$(R, R')C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3 \quad (I) \qquad (R, R')CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 \quad (II)$$

$$(R, R')C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 \quad (V)$$

(III) : tétrahydropyranne substitué en 2 par deux H_3C et en 6 par CH_3 ; (IV) : tétrahydropyranne substitué en 2 par R et R' et en 6 par CH_3.

D'autre part, ainsi que l'a indiqué Wallach ([1]), le méthyl-6 heptène-5 ol-2 (I, $R = R' = CH_3$) s'isomérise en triméthyl-2.2.6 tétrahydropyranne (III) par chauffage avec de l'acide sulfurique à 25 %; or, en chauffant (III) avec de l'acide polyphosphorique, nous avons obtenu la méthyl-6 heptanone-2 (II, $R = R' = CH_3$) avec un rendement de 90 %.

On pourrait donc admettre que les alcools (I) s'isomérisent d'abord en trialcoyltétrahydropyrannes (IV) avant de l'être en cétones saturées (II).

Si dans l'alcool (I), $R = R' = H$, il n'y a pas formation de cétone et si $R = H$ et $R' = C_6H_5$, le rendement de l'isomérisation n'est que de 23 %.

L'influence de la nature de R et de R' sur le rendement de la transformation des alcools (I) en cétones saturées (II) est consignée dans le tableau I.

Tableau I.

R.	R'.	Rdt (%).	R.	R'.	Rdt (%).
H	H	0	CH_3	$C_6H_4.CH_3$	62
CH_3	CH_3	80	C_2H_5	C_6H_5	56
H	C_6H_5	23	iso-C_3H_7	C_6H_5	81
CH_3	C_6H_5	70	$C_6H_5.CH_2$	C_6H_5	80

Les alcools du type (I) ont été préparés par hydrogénation du groupe carbonyle des cétones (V), soit par le sodium et l'eau si R et R' sont aliphatiques, soit par l'hydrure de lithium et d'aluminium si R' est aromatique.

La constitution des cétones (II) a été démontrée par comparaison (constantes physiques, semicarbazones et spectres infrarouges) avec celles obtenues en hydrogénant catalytiquement la liaison éthylénique des cétones (V).

Méthyl-6 heptanone-2, $C_8H_{16}O$ (II, R = R' = CH_3) : Liquide, $É_{747}$ 157°; d_4^{25} 0,810; n_D^{25} 1,4130; Rdt 80 %. *Semicarbazone*, F 155°, en accord avec (²); *dinitrophénylhydrazone*, F 79°, litt. (³), F 77°.

Phényl-6 hexanone-2, $C_{12}H_{16}O$ (II, R = H, R' = C_6H_5) : Liquide, $É_{13}$ 133-135°; Rdt 23 %. *Semicarbazone*, F 142°, en accord avec (⁴).

Phényl-6 heptanone-2, $C_{13}H_{18}O$ (R = CH_3, R' = C_6H_5) : Liquide, $É_{1,5}$ 113-114°; d_4^{25} = 0,951; n_D^{25} 1,5012; Rdt 70 %. *Semicarbazone*, F 84°.

P-tolyl-6 heptanone-2, $C_{14}H_{20}O$ (II, R = CH_3, R' = $C_6H_4.CH_3$) : Liquide, $É_{0,5}$ 118-119°; d_4^{25} 0,945; n_D^{25} 1,504; Rdt 62 %. *Semicarbazone*, F 134°.

Phényl-6 octanone-2, $C_{14}H_{20}O$ (II, R = C_2H_5, R' = C_6H_5) : Liquide, $É_{16}$ 150°; d_4^{25} 0,942; n_D^{25} 1,499; Rdt 81 %. *Semicarbazone*, F 118°.

Diphényl-6.7 heptanone-2, $C_{19}H_{22}O$ (II, R = $CH_2.C_6H_5$, R' = C_6H_5) : Cristaux, F 37°; Rdt 80 %. *Semicarbazone*, F 96°.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(¹) O. WALLACH, *Ann. Chem.*, 275, 1893, p. 171.

(²) O. WALLACH, *Ann. Chem.*, 408, 1915, p. 185.

(³) C. ALLEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 2957.

(⁴) *Chem. Abst.*, 54, 1960, p. 4475.

(Faculté des Sciences, Chimie organique, 1, rue Raulin, Lyon, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des alcools β insaturés obtenus par condensation thermique du formol sur les oléfines.* Note de MM. **Charles Prévost** et **Claude Agami**, présentée par M. Georges Champetier.

La structure et les proportions des différents composés obtenus dans la condensation thermique du formol sur des hexènes isomères ont été étudiés par spectrographie infrarouge et résonance magnétique nucléaire.

En présence d'acide acétique le trioxyméthylène s'additionne sur une double liaison pour donner un alcool insaturé avec migration de la double liaison

$$R-CH_2-CH=CH_2+CH_2O \rightarrow R-CH=CH-CH_2-CH_2OH,$$

l'alcool se transformant ensuite en acétate.

Cette réaction, variante de la réaction classique de Prins, se conduit dans un autoclave à une température voisine de 200°. Suivant le carbone sur lequel se fixe la molécule de formol et le sens de migration de la double liaison, on obtient différents isomères. Nous nous sommes proposé d'étudier la structure et les proportions relatives de ceux-ci en nous servant principalement de la résonance magnétique nucléaire.

Nous avons étudié la réaction avec trois isomères de l'hexène : le méthyl-4 pentène-2 (trans), l'hexène-2 (mélange de cis et trans) et le méthyl-2 pentène-1 :

A. $(CH_3)_2CH-CH=CH-CH_3$

$$\rightarrow \underset{(I)}{(CH_3)_2CH-\underset{\displaystyle CH_2OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2} + \underset{(II)}{(CH_3)_2C=CH-\underset{\displaystyle CH_2OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3}$$

B. $C_3H_7-CH=CH-CH_3$

$$\rightarrow \underset{(III)}{CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_2OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2} + \underset{(IV)}{CH_3CH_2CH=CH-\underset{\displaystyle CH_2OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3}$$

C. $C_3H_7-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2$

$$\rightarrow \underset{(V)}{CH_3CH_2CH=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_2OCOCH_3} + \underset{(VI)}{C_3H_7-\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{||}{C}}-CH_2CH_2OCOCH_3}$$

1. Étude qualitative. — *a. Infrarouge.* — Nous retrouvons les bandes caractéristiques de déformation des différentes liaisons éthy-

léniques : pour une double liaison monosubstituée : 920 et 975 cm^{-1} [pour (I)], 915 et 990 cm^{-1} [pour (III)]; 975 cm^{-1} pour une double liaison disubstituée symétrique trans (IV); 895 cm^{-1} pour une double liaison disubstituée asymétrique (VI) et 835 cm^{-1} (II) et 850 cm^{-1} (V) pour une liaison trisubstituée.

b. Résonance magnétique nucléaire. — Les principaux détails structuraux des isomères se retrouvent en résonance magnétique nucléaire et permettent aisément de les distinguer.

Ainsi les protons des méthyles du groupement isopropyle de (I) donnent des raies à $0,8\text{-}1.10^{-6}$, tandis que ceux du groupement isopropylidène de (II) les donnent à $1,65.10^{-6}$ et les méthyles éloignés d'une double liaison à 1.10^{-6} [tous les isomères sauf (I)]. Les isomères (III) et (IV) se distinguent par les raies produites par les protons portés par les carbones de la double liaison : $5\text{-}5,2.10^{-6}$ pour (III) et $5,3\text{-}5,6.10^{-6}$ pour (IV). La raie à $1,6.10^{-6}$ (groupement méthyle sur une double liaison) du composé (V) le distingue de (VI); ces deux isomères donnent également des raies différentes en ce qui concerne leur double liaison : $5,1.10^{-6}$ (V) et $4,75.10^{-6}$ (VI).

2. Étude quantitative. — Grâce aux différences très nettes apparaissant en résonance magnétique nucléaire entre les isomères, nous avons pu calculer les proportions de ceux-ci dans chaque mélange, en nous servant de l'intégration des aires. Nous sommes arrivés aux résultats suivants :

Réaction	A :	Il se forme	52 %	de	(I)	et 48 %	de	(II);
»	B :	»	20	»	(III)	» 80	»	(IV);
»	C :	»	75	»	(V)	» 25	»	(VI).

En employant l'heptène-2 et le méthyl-2 heptène-1, Blomquist [1] a étudié des réactions analogues à B et C. Cet auteur, effectuant des mesures qualitatives en infrarouge sur des mélanges connus d'isomères, en indiqua approximativement les proportions. Nos résultats, en ce qui concerne la réaction B, recoupent les siens : il trouvait 30 et 70 % pour les composés respectivement analogues à (III) et (IV). Cependant nous sommes en désaccord avec Blomquist pour la réaction C; il estime en effet que le méthyl-2 heptène-1 donne du méthylène-3 octanol-1 [analogue à (VI)] « contenant un peu de méthyl-3 octène-3 ol-1 » [analogue à (V)], alors que notre étude quantitative en résonance magnétique nucléaire semble prouver le contraire.

Dans la réaction B, la double liaison éthylénique de l'oléfine se trouve peu polarisée, mais l'isomère (IV) est favorisé par rapport à (III) car, comme on le voit souvent dans des cas semblables, la double liaison tend le plus souvent à se placer à l'intérieur de la chaîne où elle est alors stabilisée par hyperconjugaison.

Pour la réaction A, deux effets contraires se superposent pour donner à peu près autant de (I) que de (II). En effet, sur le méthyl-4 pentène-2

$$(CH_3)_2CH-\underset{c}{CH}=\underset{b}{CH}-\underset{a}{CH_3}$$

le carbone en *c* est plus électronégatif que le carbone en *b*, ce qui favorise la formation de (I); mais ce même carbone en *c* est plus encombré que celui en *b*, ce qui avantage la fixation du formol sur ce dernier et la formation de (II).

Dans le cas de la réaction C, le résultat est également prévisible : le formol se fixera évidemment uniquement sur le carbone terminal et la double liaison migrera surtout vers l'intérieur de la chaîne, comme nous l'avons constaté en B.

(1) A. T. Blomquist, M. Passer, C. S. Schollenberger et J. Wolinsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4972.

(*Laboratoire de Chimie organique I*, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

MINÉRALOGIE. — *Sur quelques produits d'hydrolyse de solutions diluées de sels d'uranyle.* Note (*) de Mlle **Michèle Gauthier** et M. **Raymond Wey**, présentée par M. Jean Wyart.

Les produits d'hydrolyse de solutions diluées de sels d'uranyle, obtenus aux environs de pH 5 et quelle que soit la forme ionique de l'uranium, évoluent au contact des solutions mères. Selon la quantité de CO_2 présent dans le système, on obtient soit de la schoepite UO_3, 2 H_2O, soit de la rutherfordine UO_2 CO_3.

L'uranium au degré d'oxydation VI existe en solution aqueuse sous forme de cation uranyle UO_2^{++} ou d'anions complexes tels l'uranyle-tricarbonate $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ ou l'uranyletrisulfate $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ (1). En absence d'ions complexants et pour des pH supérieurs à 2, les solutions de sels d'uranyle présentent un phénomène d'hydrolyse; elles commencent à abandonner un précipité dès pH 4 (2).

Les problèmes posés par la migration de l'uranium à la surface de l'écorce terrestre nous ont conduits à étudier la stabilité de solutions diluées de différents sels d'uranyle. Ces solutions abandonnent un composé uranifère pour des pH compris entre 4,5 et 7, et quelle que soit la forme ionique de l'uranium (3).

Nous avons cherché à identifier quelques-uns de ces produits d'hydrolyse. Ces composés étant microcristallins, les seules méthodes d'investigation furent la diffraction des rayons X (diagrammes de poudre) et l'analyse chimique. La complexité de ces corps est très grande; mais en laissant évoluer le précipité formé au contact de la solution mère, on obtient soit l'hydroxyde UO_3, 2 H_2O, soit le carbonate UO_2 CO_3.

Les modes opératoires suivants ont permis l'obtention de l'un ou l'autre de ces composés.

1. Obtention de Schœpite UO_3, 2 H_2O. — A. *Alcalinisation d'une solution acide de sulfate d'uranyle.* — A partir de pH 4,8 une solution de sulfate d'uranyle (0,25 % en U_3O_8) alcalinisée par de la soude 0,1 N est instable. La précipitation est immédiate et les produits recueillis à pH 4,8 et 5,1 fournissent des diagrammes de diffraction de rayons X identiques à celui de la schœpite. Un excès de soude fournirait des uranates.

B. *Alcalinisation d'une solution acide de nitrate d'uranyle.* — Par alca-inisation d'une solution de UO_2 $(NO_3)_2$ (0,5 % en U_3U_8) au moyen de carbonate de sodium 0,1 N, on obtient la précipitation d'un composé uranifère au point du système correspondant au rapport $CO_3^{--}/UO_2^{++} = 1$ et vers pH 5,5. Son diagramme de diffraction de rayons X comporte toutes les raies de la schœpite et d'autres non identifiables.

Pour une concentration en ions uranyle et carbonate double de l'essai précédent, on obtient à température ordinaire un composé uranifère au même point singulier. Son diagramme de poudre s'apparente à celui de

la rutherfordine $UO_2\ CO_3$, mais sa composition chimique est celle d'un hydroxycarbonate (tableau I).

Un essai analogue est effectué à 100°C. La précipitation est immédiate dès élévation de la température; après 3 h d'ébullition de la solution de nitrate d'uranyle (1 % en U_3O_8) additionnée de Na_2CO_3 solide ($CO_3^{--}/UO_2^{++} = 1$), la quantité insolubilisée représente 87 % de U_3O_8 total. La composition chimique (tableau I) et le spectre de diffraction de rayons X de ce produit sont identiques à ceux de la schœpite.

TABLEAU I.

	Produit à 20°C.	UO_2CO_3.	UO_2CO_3 0,5 H_2O.	Produit à 100°C.	UO_3, 2 H_2O.
% UO_3......	84,8	86,6	84,4	88,2	88,8
% CO_2......	14,52	13,3	13,0	—	—
% H_2O	3,23	—	2,65	9,19	11,18

L'emploi de carbonate de sodium à la place de soude introduit dans le milieu du gaz carbonique et rend les précipités plus complexes (type hydroxycarbonate). En admettant que seule la cinétique de l'hydrolyse soit modifiée par l'élévation de température, ces précipités évoluent vers l'hydroxyde UO_3, 2 H_2O, la schœpite. En milieu ouvert, la pression partielle de CO_2 est trop faible ($p_{CO_2} = 10^{-3,4}$ atm) pour que le carbonate puisse subsister.

C. *Acidification d'une solution d'uranyletricarbonate de sodium.* — Les courbes de neutralisation par HNO_3 de solutions de $Na_4\ UO_2\ (CO_3)_3$ de diverses concentrations révèlent une zone de précipitation assez large, qui se situe entre pH 5 et 7,5.

A pH 5, une solution d'uranyletricarbonate de sodium (0,5 % en U_3O_8) abandonne au bout de 5 jours un précipité dont le diagramme de diffraction de rayons X n'est pas identifiable. En laissant le produit d'hydrolyse un mois au contact de la solution mère, il se transforme en schœpite : le diagramme de poudre ne comporte plus que les raies caractéristiques de la schœpite et l'analyse chimique ne révèle aucune trace de CO_2.

Dans les autres cas, les composés recueillis sont en majorité de la schœpite; on n'obtient jamais d'hydroxycarbonate comme ci-dessus.

2. OBTENTION DE RUTHERFORDINE : $UO_2\ CO_3$. — A. *Saturation d'une solution d'uranyletricarbonate de sodium par* CO_2. — Pour des teneurs en U_3O_8 inférieures à 1 ‰ les solutions d'uranyletricarbonate de sodium présentent un phénomène d'hydrolyse et laissent déposer vers pH 9,8 des uranates.

Après précipitation partielle d'uranates, deux solutions de $Na_4UO_2(CO_3)_3$ (1 et 0,5 ‰ en U_3O_8) sont acidifiées jusqu'à pH 5,5 par barbotage de CO_2. Les récipients sont abandonnés deux ans. Puis on recueille les composés formés : il s'agit de rutherfordine microcristalline pure.

B. *Passage d'une solution acide d'uranylesulfate sur un lit de phyllite magnésienne* (*vermiculite*). — Une solution de complexe « uranylesulfate »

(1 % en UO_2SO_4, 3,5 H_2O; $SO_4^{--}/UO_2^{++} = 7,7$; pH 2) traverse très lentement un lit de vermiculite naturelle (quelques millilitres par mois). Au bout de deux mois de passage, la solution éluée a un pH de l'ordre de 5 et il s'est formé à côté des paillettes de vermiculite, des plaquettes jaunâtres. Celles-ci semblent s'être développées sur les impuretés magnésiennes de la vermiculite ($MgCO_3$). L'examen de ces plaquettes par diffraction de rayons X apparente ces composés uranifères à la rutherfordine, mais ils ne sont pas purs.

Les solutions diluées d'uranyle simple ou complexe s'hydrolysent au voisinage de pH 5. Les produits obtenus évoluent lentement au contact des eaux mères.

A l'air libre, en absence de CO_2 autre que celui de l'atmosphère et en absence de carbonates peu solubles, le produit stable est l'oxyde hydraté UO_3, 2 H_2O la schœpite. La rutherfordine ne s'obtient à température ordinaire qu'en présence d'un excès de CO_2. Le temps nécessaire à l'obtention d'un composé stable et identifiable peut atteindre l'année.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) P. PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale*, 15, fasc. 1, Masson et Cie, Paris, 1960, p. 585-589.

(2) R. G. MILKEY, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 1800-1803.

(3) M. GAUTHIER, *Thèse 3e Cycle*, Faculté des Sciences, Strasbourg, 1962.

(*Laboratoire de Physicochimie des Sols, Faculté des Sciences de Strasbourg, 24, quai du Fossé, Mulhouse.*)

MINÉRALOGIE. — *Réaction d'échange des ions sodium et potassium dans le système leucite-analcime.* Note de Mme **Geneviève Debron**, présentée par M. Jean Wyart.

A 300°C la leucite peut fixer dans sa structure une petite quantité de sodium avant de former une solution solide avec l'analcime; on a également obtenu de l'analcime tenant en solution du potassium. A 600°C le système est moins simple et l'on a observé successivement les phases solides suivantes : leucite, leucite-orthose-néphéline, orthose-néphéline, orthose-néphéline-albite, néphéline-albite. Applications géochimiques.

Poursuivant nos expériences sur les échanges d'ions alcalins dans les feldspathoïdes ([1]) nous avons abordé le problème de l'échange des ions Na-K dans la leucite.

Les essais ont porté sur une leucite naturelle provenant du Vésuve. Ce minéral, dont nous nous sommes assuré de la pureté, a la composition chimique $K_{0,82}\,Na_{0,18}\,AlSi_2O_6$.

Dans une première série d'essais, il a été soumis, en autoclave, à 300°C, à l'action de solutions diluées (< 32 g/l) de chlorure de sodium ou de potassium. La pression était la pression saturante des solutions employées proche donc, en raison de leur dilution, de celle de l'eau pure, soit 85 bars.

Après réaction d'échange et lorsque l'équilibre est atteint, on refroidit rapidement l'autoclave et l'on dose le sodium et le potassium dans la solution et les cristaux. Comme pour les autres réactions d'échange déjà étudiées [([1]), ([2]), ([3])], il est commode de représenter les résultats par un graphique où l'on porte, en abscisse, la composition des solutions, exprimée par le rapport en nombre d'atomes $100\,Na/(Na + K)$ et, en ordonnée, la composition des cristaux, exprimée de la même façon. Les phases cristallines sont identifiées par diffraction des rayons X.

La figure 1 montre les résultats obtenus. On distingue sur le graphique trois domaines :

— le long de OA le solide forme une seule phase constituée de cristaux de leucite plus ou moins riches en sodium;

— le long de AB deux phases coexistent : une leucite de composition $K_{0,78}Na_{0,22}AlSi_2O_6$ et une analcime de composition $K_{0,15}Na_{0,85}AlSi_2O_6H_2O$. Conformément à la règle des phases ces deux minéraux ne coexistent, à température et pression données, que pour des solutions où le rapport de concentration des ions sodium et potassium est bien déterminé, égal à 41 à cette température de 300°C;

— le long de BC il ne subsiste plus qu'une seule phase formée d'analcime plus ou moins riche en potassium. La leucite a disparu.

En résumé, la substitution à 300°C de potassium par le sodium dans la leucite conduit finalement à la formation d'analcime. Le diagramme met, en outre, en évidence une lacune de miscibilité entre les deux minéraux.

Ces résultats sont en bon accord avec les observations faites sur le même système et à température voisine par R. M. Barrer et L. Hinds ([4]).

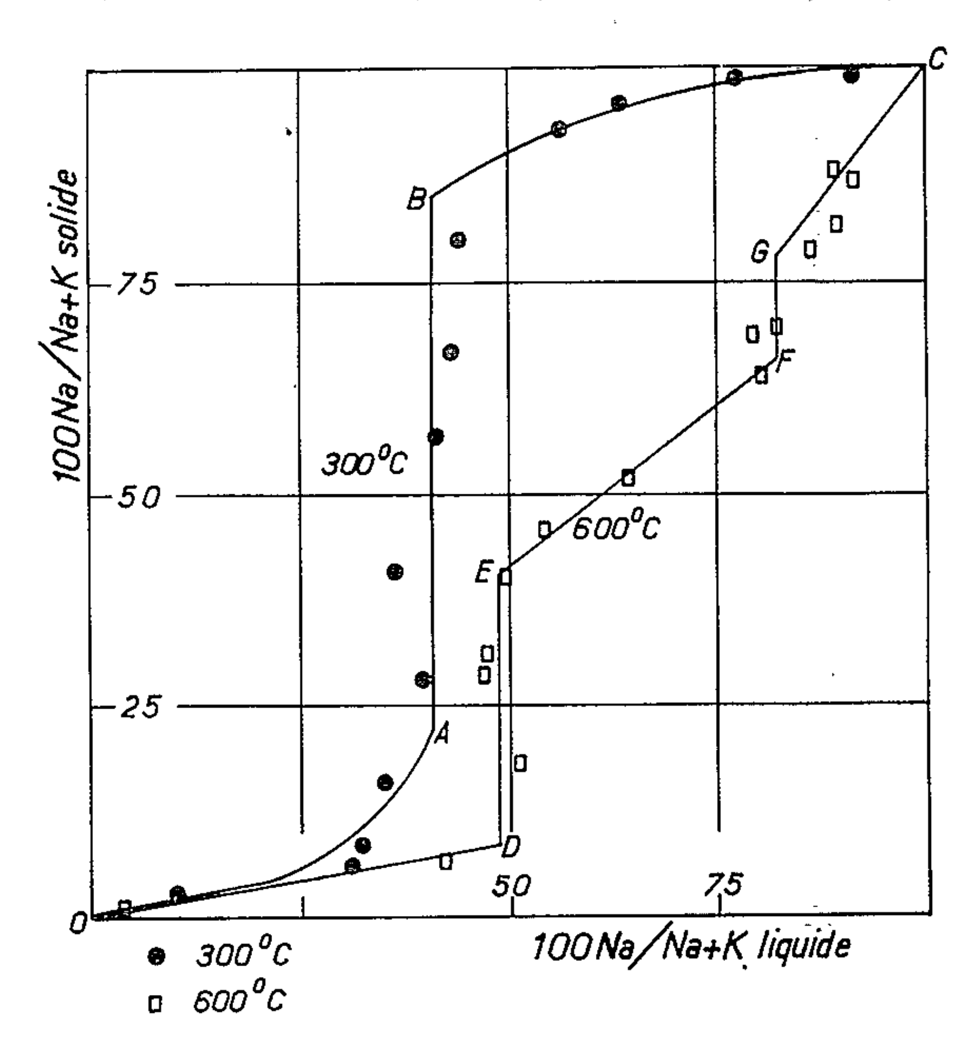
Les expériences ont été répétées à la température de 600°C sous une pression de 1000 bars.

Les résultats sont alors représentés par un graphique d'allure plus compliquée (*fig.* 1) :

— le long de OD on a encore une phase unique formée de leucite;

— le long de DE trois phases sont en présence : de la leucite de composition $K_{0,92}$ $Na_{0,08}$ $AlSi_2O_6$, de la néphéline et de l'orthose dont la composition globale est représentée par E. Pour expliquer cette association, il faut admettre qu'une leucite plus riche en sodium que celle représentée par le point D est instable et se scinde selon la réaction

$$2(K, Na)AlSi_2O_6 \rightarrow (K, Na)AlSiO_4 + (K, Na)AlSi_3O_8. \qquad (1)$$



C'est la réaction bien connue de formation de la pseudo-leucite, décrite pour la première fois par N. L. Bowen et J. F. Schairer ([5]) au cours de l'étude de la cristallisation du système fondu SiO_2-$KAlSiO_4$-$NaAlSiO_4$.

Conformément à la règle des phases les trois minéraux ne coexistent, à température et pression données, que pour des solutions où le rapport 100 Na/(Na + K) est bien déterminé :

— le long de EF la leucite a disparu et seules subsistent l'orthose et la néphéline;

— le long de FG l'albite s'associe aux deux minéraux précédents;

— le long de GC on n'a plus qu'un mélange d'albite et de néphéline.

Pour ces trois domaines, où la néphéline est associée aux feldspaths alcalins, la composition des phases solides peut être prévue, à partir de celle des solutions, en se fondant sur les résultats déjà obtenus au cours

de l'étude de l'échange des ions Na-K dans les systèmes néphéline-kalsilite [1] et albite-orthose [[2], [3]]. Nous avons vérifié qu'il existe un bon accord entre nos résultats et ceux qu'on peut ainsi prévoir.

En résumé, à 600°C et 1000 bars, la substitution du sodium au potassium dans la leucite n'aboutit plus à la formation d'analcime, mais par suite de la réaction (1), à un mélange de cristaux plus riches en silice (les feldspaths) et plus pauvres en silice (la néphéline) que la leucite initiale. Pour des teneurs croissantes de la solution en sodium on peut ainsi observer, selon la température et la pression, les associations minéralogiques suivantes :

300°C et 85 bars : leucite, leucite-analcime, analcime;

600°C et 1000 bars : leucite, leucite-orthose-néphéline, orthose-néphéline, orthose-néphéline-albite, néphéline-albite.

D'autres associations, dont l'étude est en cours, sont encore possibles pour des conditions de pression et de température intermédiaires.

Nous avons observé que la néphéline et l'orthose qui prennent naissance aux dépens de la leucite par la réaction (1), sont orientées sur le cristal de leucite primitif. La réaction (1) peut ainsi s'interpréter comme un remaniement, par diffusion de silicium et d'aluminium, de la trame $(Si, Al)O_2$ commune à ces tectosilicates, remaniement consécutif à un changement dans la nature des ions interstitiels sodium et potassium. Le phénomène doit être rapproché de celui décrit lorsqu'on remplace le sodium par le potassium dans un plagioclase [6].

Remarquons enfin que ces expériences permettent d'expliquer, d'une façon nouvelle, la genèse des pseudo-leucites dans la nature. Les pseudo-leucites peuvent se former non seulement par réaction de la leucite avec un magma, à haute température, selon le schéma de Bowen, mais aussi à des températures beaucoup plus basses par réaction avec des solutions riches en sodium.

(1) G. Debron, G. Donnay, J. Wyart et G. Sabatier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1255.

(2) J. Wyart et G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 1956, p. 444.

(3) P. M. Orville, *Annual Report of the Director of the Geophysical Laboratory*, 1959-1960, p. 104.

(4) R. M. Barrer et L. Hinds, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1879.

(5) N. L. Bowen et J. F. Schairer, *Trans. Amer. Geophysical Union*, 16th annual meeting 1935, p. 325.

(6) J. Wyart et G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 81, 1958, p. 223.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Détermination de la structure cristalline des sels de potassium et de sodium de l'acide 5.5'-diéthylbarbiturique (véronal).* Note (*) de MM. **Jean Berthou, Claude Cavelier**, Mlle **Danièle Marek**, Mme **Berthe Rérat** et M. **Claude Rérat**, présentée par M. Jean Wyart.

Les cristaux des sels de potassium et de sodium du véronal qui ont été étudiés, appartiennent au groupe de symétrie n° 19 : P $2_1 2_1 2_1$. Les mailles cristallines ont respectivement pour paramètres :

$a = 12,35 \pm 0,05$ Å, $b = 12,97 \pm 0,05$ Å, $c = 6,83 \pm 0,02$ Å;
$a = 12,15 \pm 0,05$ Å, $b = 11,97 \pm 0,05$ Å, $c = 6,75 \pm 0,02$ Å.

Elles contiennent chacune 4 mol. La structure du sel de potassium a été déterminée par la méthode des superpositions dans l'espace à trois dimensions, puis affinée par la méthode des moindres carrés appliquée aux réflexions $hk0$ et $h0l$. En partant ensuite des positions atomiques ainsi obtenues, la structure du sel de sodium a été directement affinée par la méthode des moindres carrés appliquée aux mêmes réflexions. Les intensités observées étaient, dans les deux cas, corrigées de l'absorption. Les calculs ont été effectués sur machine C. A. B. 500.

Les cristaux étudiés ont été obtenus par évaporation lente des sels de potassium et de sodium du véronal en solution aqueuse. Ils appartiennent au système orthorhombique. La mesure des dimensions de la maille de chacun des deux composés a été effectuée à partir des réflexions d'ordre élevé du rayonnement K_{α_1} du cuivre ($\lambda = 1,5405$ Å) sur les plans (100), (010) et (001). Elle donne :

pour le sel de potassium :

$a = 12,35 \pm 0,05$ Å, $b = 12,97 \pm 0,05$ Å, $c = 6,83 \pm 0,02$ Å;

pour le sel de sodium :

$a = 12,15 \pm 0,05$ Å, $b = 11,97 \pm 0,05$ Å, $c = 6,75 \pm 0,02$ Å.

L'étude complète des réseaux réciproques au rétigraphe de de Jong a montré que, dans les deux cas, les extinctions systématiques sont celles du groupe de symétrie n° 19 : P $2_1 2_1 2_1$. Les valeurs théoriques de la densité ($D_{x, K} = 1,35 \pm 0,02$ g.cm^{-3}; $D_{x, Na} = 1,39 \pm 0,02$ g.cm^{-3}) calculées pour quatre molécules par maille, sont en accord avec les valeurs expérimentales ($D_{m, K} = 1,36 \pm 0,01$; $D_{m, Na} = 1,41 \pm 0,01$ g.cm^{-3}).

Les projections du diagramme de Patterson du sel potassique sur les plans (001) et (010) n'ont pas permis de localiser l'atome de potassium. Ses coordonnées ont été déterminées à partir du diagramme de Patterson calculé dans l'espace à trois dimensions, les intensités ayant été corrigées de l'absorption [1], puis multipliées par l'inverse du facteur de diffusion du potassium afin d'augmenter le pouvoir de résolution. Il se trouve approximativement dans le plan $y = 0$ du système d'axes des *Tables internationales de Cristallographie* [2], et par suite sa contribution est nulle dans un facteur de

TABLEAU I.

Véronal potassique.
Coordonnées atomiques.

	Projection (010).		Projection (001).	
	z.	*x.*	*x.*	*y.*
K	0,397	−0,159	−0,156	−0,011
O_1	0,458	0,012	−0,006	0,116
O_2	0,448	0,186	0,187	0,416
O_3	0,079	0,109	0,093	0,278
N_1	0,482	0,077	0,094	0,278
N_2	0,750	0,155	0,143	0,349
C_1	0,590	0,047	0,042	0,184
C_2	0,586	0,145	0,144	0,349
C_3	0,991	0,042	0,064	0,087
C_4	0,878	0,225	0,216	0,085
C_5	0,831	−0,077	−0,066	0,174
C_6	0,716	−0,145	−0,139	0,271
C_7	0,852	0,099	0,095	0,278
C_8	0,796	0,057	0,042	0,184

TABLEAU II.

Véronal sodique.
Coordonnées atomiques.

	Projection (010).		Projection (001).	
	z.	*x.*	*x.*	*y.*
Na	0,397	−0,171	−0,167	−0,005
O_1	0,458	−0,037	−0,038	0,121
O_2	0,433	0,181	0,179	0,437
O_3	0,023	0,078	0,076	0,281
N_1	0,442	0,070	0,067	0,316
N_2	0,786	0,130	0,132	0,373
C_1	0,487	0,009	0,019	0,206
C_2	0,542	0,116	0,132	0,378
C_3	0,903	0,091	0,091	0,084
C_4	0,836	0,199	0,215	0,091
C_5	0,784	−0,118	−0,093	0,200
C_6	0,741	−0,165	−0,170	0,273
C_7	0,844	0,082	0,091	0,303
C_8	0,786	0,032	0,015	0,382

structure sur deux. Il en résulte que le diagramme de densité électronique, calculé en utilisant les phases de la contribution de l'atome de potassium, présente un plan de symétrie, $y = 0$, qui n'existe pas dans le cristal. L'étude de la projection de ce diagramme sur le plan (001) a montré que le plan du noyau hexagonal hétérocyclique [3] se trouvait vraisemblablement parallèle à l'axe c, sans qu'il soit possible de localiser les chaînes latérales (groupements éthyliques). Cette hypothèse a pu être confirmée par appli-

cation de la méthode des superpositions dans l'espace à trois dimensions. Trois maximums non équivalents, correspondant aux vecteurs joignant les atomes de potassium deux à deux, ont été utilisés simultanément pour calculer la fonction minimale de Buerger. Les groupements éthyliques ont pu alors être placés avec une certitude suffisante, ce qui a permis l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés au moyen des réflexions $hk0$ puis $h0l$. Les facteurs résiduels actuels sont $R_{hk0} = 0{,}26$ et $R_{h0l} = 0{,}27$. A partir des positions atomiques ainsi obtenues (tableau I), des calculs d'affinement analogues ont été appliqués au sel de sodium. Les facteurs résiduels sont $R_{hk0} = 0{,}27$ et $R_{h0l} = 0{,}25$. Les positions atomiques correspondantes sont données dans le tableau II.

Tous les calculs ont été effectués sur machine électronique C. A. B. 500 dont l'emploi s'est révélé particulièrement intéressant pour les corrections d'absorption et l'application de la méthode des superpositions dans l'espace à trois dimensions. Dans la méthode des moindres carrés, le facteur d'échelle K, et le facteur de température moyen, B, ont été affinés en tenant compte des termes rectangles entre ces deux paramètres.

Des calculs sont poursuivis actuellement afin d'affiner ces deux structures au moyen des réflexions observées dans tous l'espace réciproque.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) C. RÉRAT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3110.

(2) *International Tables for X-ray Crystallography*, I, 1952, The Kynoch Press, Birmingham.

(3) F. BERTINOTTI, M. BONAMICO, A. BRAIBANTI, F. COPPOLA et G. GIACOMELLO, *Ann. Di. Chim. Roma*, 1959, p. 285.

(*Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S.*, 1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Dépôts rituels d'ossements d'ours dans le gisement moustérien du Régourdou (Montignac, Dordogne).* Note de MM. **Eugène Bonifay** et **Bernard Vandermeersch**, présentée par M. Jean Piveteau.

Découverte en 1954 par le propriétaire du terrain, M. Roger Constant, la grotte du Régourdou à Montignac-sur-Vézère (Dordogne) devait attirer l'attention des spécialistes en livrant en 1957 des parties importantes d'un squelette d'homme de Néanderthal dont une mandibule en parfait état de conservation (J. Piveteau, 1959). L'un de nous (E. B.) fut alors chargé de poursuivre l'étude de ce site, à laquelle furentt consacrées trois campagnes de fouilles pendant les années 1961 et 1962.

La stratigraphie du remplissage paléolithique de la grotte comprend plusieurs niveaux contenant tous des industries moustériennes. On y voit, de haut en bas :

— Couche I : Blocs rocheux provenant de l'effondrement du toit de la grotte.

— Couche II : Éboulis et blocs rocheux renfermant plusieurs niveaux à industrie moustérienne de type « Quina » et une faune froide (renne, cheval, bœuf, grands carnivores, etc.).

— Couche III à VIII : Dépôts sableux à industrie moustérienne et faune tempérée (cerf, chevreuil, sanglier, ours, castor).

C'est dans les niveaux III à VIII que furent découvertes d'importantes structures de pierres sèches contenant des dépôts intentionnels d'ours brun (*Ursus arctos* L.) et la sépulture humaine. Ces structures comprennent notamment :

1° Dans la couche VII, un tumulus (tas de pierres, de sable et de cendres) de 2 m de diamètre et 1 m de hauteur environ qui renfermait un crâne et des ossements d'ours brun.

2° Une fosse creusée dans les niveaux sous-jacents mais correspondant à la couche V, a livré un crâne complet d'ours brun ainsi que deux humérus du même animal. Cette fosse était remplie de cailloux et recouverte par un dallage intentionnel.

3° A la même couche V correspondait vraisemblablement un pierrier (tas de pierres sèches) peu soigné, mais contenant, dans un coffrage grossièrement édifié, un crâne d'ours brun et deux humérus, ainsi que quelques autres ossements de la même espèce.

4° La couche IV nous a livré les éléments les plus importants et les mieux construits. Ceux-ci comprennent une fosse à inhumation d'ours, des coffrages à ossements d'ours, un tumulus à inhumation humaine et, enfin, un pierrier contenant divers dépôts d'animaux.

L'élément le plus ancien de cette couche, le pierrier, est constitué par

un dallage de gros cailloux auquel faisait suite un tas de pierres et de blocs long d'environ 2 m et puissant de près de 1 m. Il renfermait des ossements d'ours brun déposés intentionnellement.

Puis fut inhumé un ours brun, dans une fosse ayant près de 2 m de longueur et 1,5 m de largeur; cette fosse, très soigneusement aménagée et limitée par des murs de pierres sèches, était recouverte par une dalle rocheuse ayant 2,20 m de longueur et pesant environ 800 kg. L'ours avait été démembré avant l'inhumation; tous les os portent des traces de découpages et avaient été disposés dans un certain ordre à l'intérieur de la fosse.

Des coffrages de pierres sèches postérieurs à l'aménagement de la fosse contenaient les ossements de plusieurs ours bruns (six à sept individus au minimum), tous découpés et peut-être décarnisés avant leur dépôt.

Enfin, accolé à cet ensemble mais sans doute postérieur à lui, fut élevé un tumulus de pierres et de cendres qui contenait la sépulture humaine découverte en 1957. L'étude de ce tumulus a montré que, outre les ossements de l'homme de Néanderthal, il contenait des ossements d'ours brun et de cerf déposés intentionnellement.

En dehors de l'ours, des éléments d'autres espèces animales disposés volontairement dans les pierriers ont été trouvés sporadiquement (bois et canons de cerf et de chevreuil, patte de bœuf, défenses de sanglier).

Toutes ces structures et ces dépôts d'ossements sont bien intentionnels ainsi que peuvent le confirmer de nombreuses observations : les restes osseux sont le plus souvent entiers et disposés de façon à être protégés; les cailloux des pierriers ont été généralement apportés de l'extérieur et placés avec soin.

Ces structures se répètent à différents niveaux de la partie actuellement explorée de la grotte du Régourdou et révèlent l'existence d'une tradition dans laquelle l'ours occupe une position privilégiée qu'il sera nécessaire de préciser au cours des prochaines campagnes de fouilles. Bien que des faits comparables aient été signalés jadis dans certaines grottes alpines, le gisement du Régourdou renferme l'ensemble le plus complexe et le plus probant tendant à démontrer l'association de l'ours à certains rites pratiqués par l'homme du Paléolithique moyen.

PALYNOLOGIE ET SÉDIMENTOLOGIE MARINE ET CONTINENTALE. — *Le vibroséparateur et son emploi dans la concentration des pollens contenus dans les sédiments.* Note (*) de M. **Pierre Dumait**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Le principe de la méthode consiste à séparer toute la matière organique de la phase minérale et de traiter ensuite le résidu comme un échantillon tourbeux classique.

Le vibroséparateur est un appareil destiné à concentrer les matières organiques et les pollens contenus dans les sédiments pauvres, notamment sableux; c'est une amélioration de la version du « vibraflute » de Tschudy [1], en effet, sa conception associe les propriétés des liqueurs denses et des vibrations émises par un électroaimant, fonctionnant en phase avec le courant alternatif 50 p/s.

Description de l'appareil. — L'appareil est constitué par une gouttière que fait vibrer un électroaimant. Cette gouttière est destinée à recevoir l'échantillon dispersé dans une solution de chlorure de zinc de densité 1850. Elle est réalisée en acier inoxydable et présente une longueur de 95 cm, une hauteur de 0,5 cm et une largeur de 2 cm. Une des extrémités est obturée et à partir de celle-ci, sur les 33 premiers centimètres, est soudé un fil de cuivre façonné en dents de scie, de 0,1 cm de diamètre destiné à retenir les particules minérales grossières. A son autre extrémité la gouttière comporte un bec, pour faciliter l'écoulement du liquide. Cette gouttière est fixée par l'extrémité obturée, à l'aide d'un bracelet en caoutchouc, sur la lame vibrante en acier. Ce système a l'avantage de présenter le minimum de perte d'énergie dans les vibrations, tout en assurant une transmission convenable. L'inclinaison de la gouttière peut être rendue positive, nulle ou négative, par l'intermédiaire d'une vis micrométrique.

Les liquides lourds. — L'éventail du choix est assez restreint et de prime abord nous avons éliminé les liqueurs toxiques ou d'un prix trop onéreux. Nous employons une solution de chlorure de zinc présentant une densité de 1850. La viscosité de ce liquide ne devient plus un obstacle à la séparation, mais souvent la favorise. C'est ainsi que les minéraux phylliteux, présentant une faible épaisseur et une grande surface, ont tendance, dans un milieu visqueux à descendre sur leur tranche et à accroître leur vitesse de sédimentation par rapport à celle des autres particules. Les sédiments micacés appartiennent à cette catégorie et la séparation est excellente.

Fonctionnement de l'appareil et traitement des sédiments. — D'une façon habituelle, la prise de sédiment est de 20 g pour les échantillons sablo-marneux, 5 à 10 g pour les tourbes et lignites présentant une fraction minérale. L'échantillon est décalcifié lorsqu'il y a lieu, puis soigneusement dispersé dans une solution de chlorure de zinc de densité 1850.

Le mélange chlorure de zinc + sédiment dispersé occupe environ un volume de 45 ml, il est versé dans la gouttière, puis l'amplitude des vibrations est réglée par la vis disposée à cet effet. L'appareil fonctionne correc-

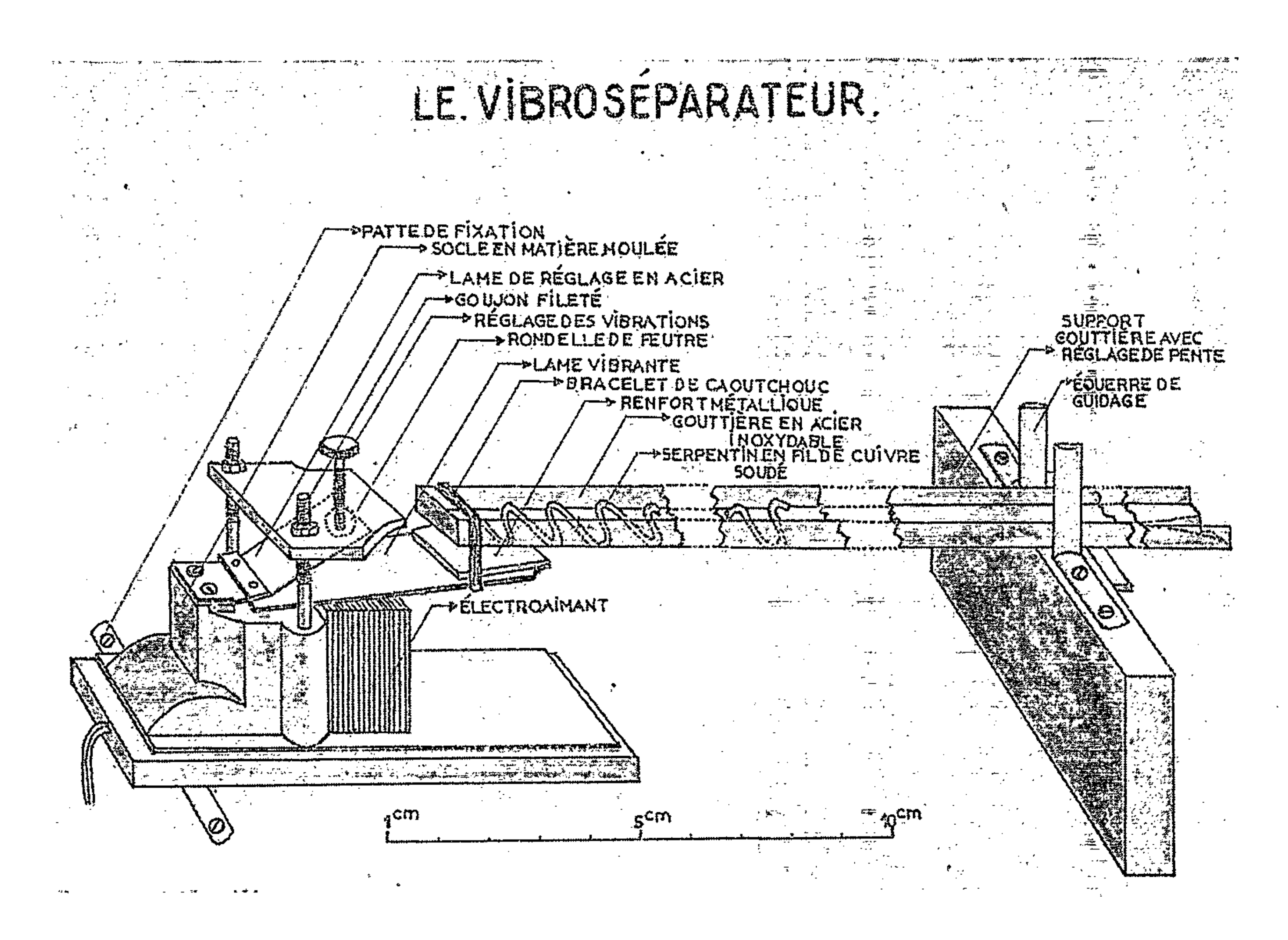


Fig. 1.

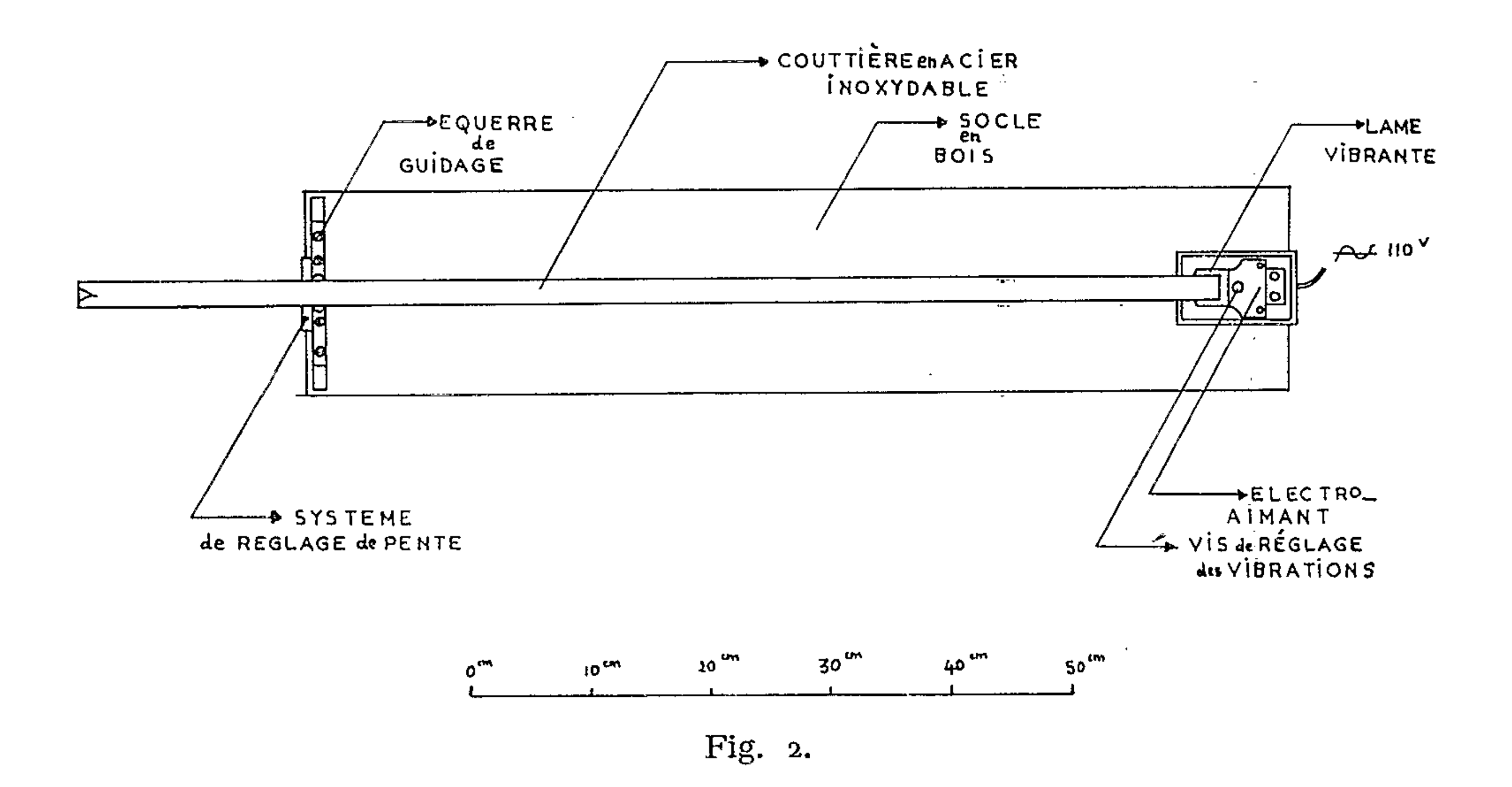


Fig. 2.

tement lorsque les vibrations de la gouttière deviennent imperceptibles à l'œil nu. Au départ de l'expérience la pente de la gouttière est négative afin de retenir la suspension vers la partie obturée; puis le mélange est versé lentement dans le vibroséparateur. L'échantillon est laissé pendant 30 mn environ. Il s'opère alors une lente séparation des particules organiques. Puis on diminue progressivement la pente de la gouttière, celle-ci s'annule puis change de sens. Il se produit un écoulement laminaire, accéléré en surface et ralenti au fond par les frottements sur le fil de cuivre en dents de scie (*fig.*) dont chaque segment constitue un barrage pour les particules grossières. La partie superficielle du liquide, quelques millilitres, est recueillie dans un bécher. On procède à l'élimination du chlorure de zinc par lavage. Le résidu très concentré en matières organiques est traité comme un échantillon de tourbe ordinaire; son volume oscille entre 0,1 et 2 ml dans les cas les plus courants.

Les avantages de cette méthode. — 1° La quantité de sédiment traité est accrue; 2° La phase minérale est pratiquement éliminée, notamment la fraction pélitique et sableuse; 3° La quantité des produits chimiques utilisée est considérablement réduite puisque, excepté la décalcification, les attaques se font sur un résidu de 1 à 2,4 ml. Le gain de temps est très appréciable puisque les attaques et les lavages sont réduits au minimum. La durée totale du traitement dans les cas les plus défavorables n'excède pas 4 h.

Conclusion. — Cette technique est particulièrement adaptée aux sédiments sableux et sablomarneux; la concentration en pollens augmente considérablement, au moins 10 fois. En outre, le traitement s'effectuant à froid, les pollens ne subissent pas d'altération supplémentaire à celle qu'ils présentaient déjà dans le sédiment.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) R. H. Tschudy, *Vibraflute*, Palynological Research Laboratory Jamestown, Colorado; *Micropaleontology*, 6, n° 3, texte-*fig.* 1, 1960, p. 325-326.

(*Laboratoire de Palynologie, Muséum d'Histoire naturelle,*
61, *rue Buffon, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la diffusion de l'oxygène sur la respiration des tissus végétaux.* Note (*) de MM. **Gaston Ducet** et **André Péneloux**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La vitesse de respiration des tissus végétaux est indépendante de la concentration en oxygène c, lorsque cette concentration est suffisamment grande; mais, au-dessous d'une concentration critique c', elle décroît en même temps que c. Cette décroissance peut être attribuée à deux causes : tout d'abord à l'influence de la diffusion de l'oxygène entre les cellules, à travers les parois et à l'intérieur des cellules; deuxièmement à la cinétique de systèmes enzymatiques obéissant à l'équation de Briggs-Haldane :

$$V = \frac{V_m c}{K_m + c}, \tag{1}$$

dans laquelle V est la vitesse de respiration par unité de volume, V_m la valeur maximale de V, K_m la constante de Michaelis de l'enzyme active.

De nombreux auteurs [(1), (2)] pensent pouvoir expliquer les variations de V en fonction de c à l'aide de la seule équation de Briggs-Haldane, qui conduit à une réaction d'ordre 0, $V = V_m$, pour les fortes concentrations en oxygène ($c \gg K_m$) et à une réaction d'ordre 1, $V = (V_m/K_m)\,c$, pour les faibles concentrations ($c \ll K_m$). En effet, l'analyse des résultats expérimentaux, effectuée en portant le rapport c/V en fonction de c, donne des points alignés compte tenu des erreurs expérimentales possibles. Comme l'équation de Briggs-Haldane (1) peut s'écrire

$$\frac{c}{V} = \frac{K_m}{V_m} + \frac{1}{V_m}c, \tag{2}$$

la connaissance des variations de la vitesse de respiration en fonction de la concentration en oxygène permettrait ainsi de mesurer la constante de Michaelis de l'enzyme active.

Nous pensons qu'une telle interprétation du phénomène n'est pas correcte, car elle ne tient pas compte du fait que la réaction se produit dans un milieu hétérogène : ni la concentration en oxygène, ni la vitesse de respiration ne sont homogènes à l'intérieur d'une même cellule. Nous montrons que de nombreuses expériences peuvent s'interpréter par l'influence de la seule diffusion et qu'en conséquence elles ne peuvent fournir aucun renseignement sur la valeur de la constante de Michaelis, mais seulement lui attribuer une limite supérieure.

Nous présentons ici des résultats d'expériences facilement explicables par l'influence de la diffusion de l'oxygène à l'intérieur des cellules, la réaction enzymatique restant d'ordre 0 ($V = V_m$). Elles sont relatives à des fragments de tubercules de Pomme de terre et à des jeunes racines de

Blé âgées de trois jours. Les préparations étaient placées dans de l'eau, en système fermé convenablement agité; la concentration de l'oxygène dissous dans l'eau était mesurée par ampérométrie à l'aide d'une électrode de platine recouverte d'une membrane de polyéthylène, avec enregistrement continu. Cette méthode présente l'avantage de permettre de mesurer, *sur une même préparation*, l'évolution de la vitesse de respiration en fonction de la concentration en oxygène.

En régime stationnaire, pour lequel en chaque point du tissu il y a équilibre entre l'intensité respiratoire V_m et la diffusion de l'oxygène, l'équation de la diffusion s'écrit

$$D\,\Delta c = V_m, \tag{3}$$

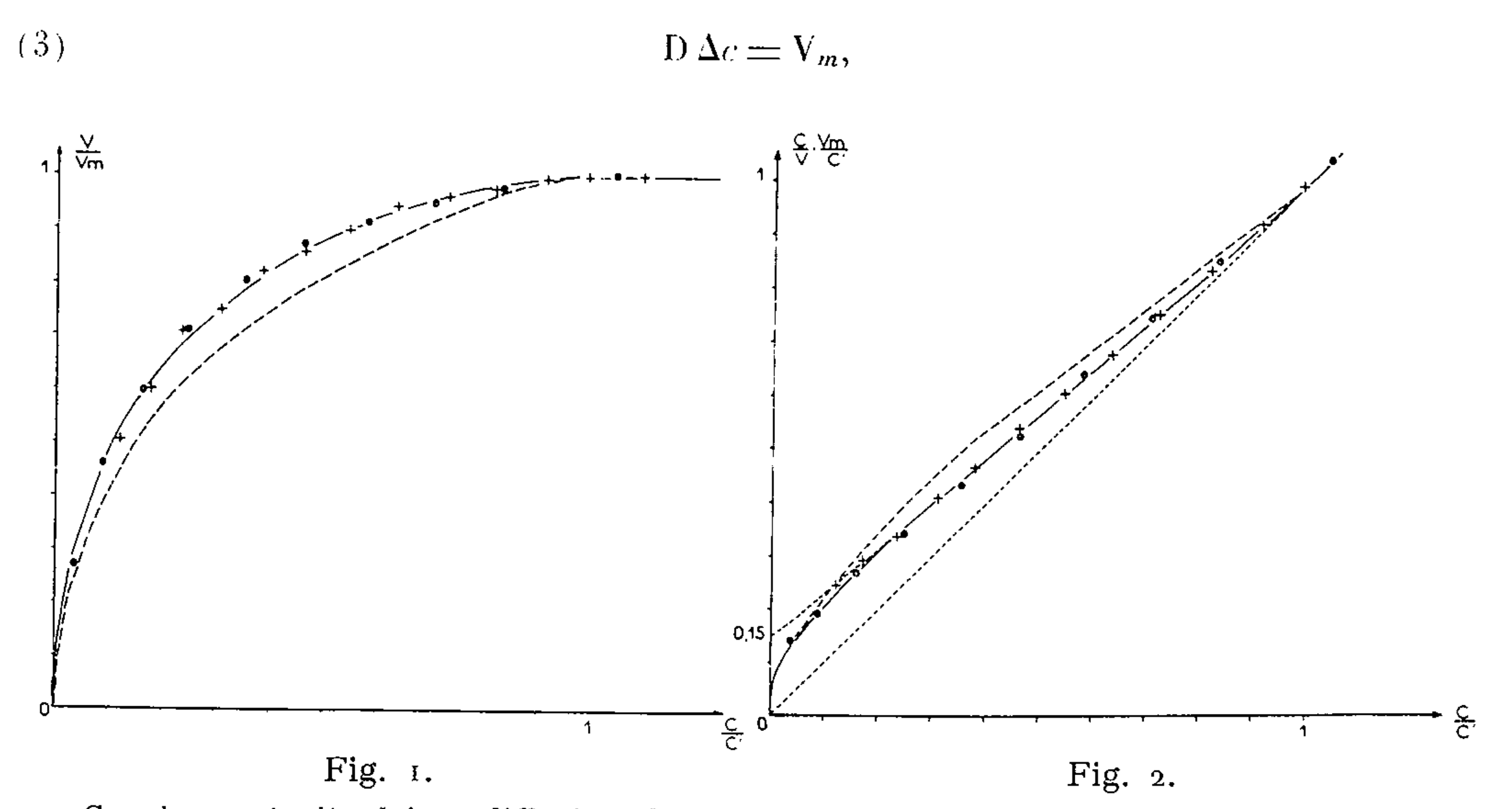


Fig. 1. Fig. 2.

Courbe en trait plein : diffusion dans un milieu à symétrie sphérique.
Courbe en trait interrompu : Diffusion dans un milieu à symétrie cylindrique.
● Fragments de tubercule de Pomme de terre : $c' = 1,4.10^{-4}$ M.
+ Racines de Blé : $c' = 3.10^{-4}$ M.

D étant le coefficient de l'oxygène dans le milieu considéré. Cette équation a été étudiée dans le cas d'un milieu sphérique de rayon R par Gérard (3) et Rashevsky (4) qui ont montré que pour les fortes concentrations la réaction résultante est d'ordre zéro, mais qu'au-dessous d'une concentration critique

$$c' = \frac{V_m R^2}{6 D}, \tag{4}$$

la vitesse résultante décroît en même temps que la concentration extérieure c_0, car l'oxygène est utilisé complètement avant d'atteindre le centre des cellules. La courbe donnant les variations de la vitesse $\overline{V}$ mesurable en fonction de la concentration extérieure c_0 peut être représentée paramétriquement à l'aide des équations

$$\frac{\overline{V}}{V_m} = 1 - x^3, \qquad \frac{c_0}{c'} = 1 - 3x^2 + 2x^3,$$

elle est tracée en trait plein sur la figure 1. La sphéricité relative des cellules et l'existence de vacuoles n'ont pratiquement pas d'influence sur la forme de cette courbe.

Dans le cas d'un milieu à symétrie cylindrique, la représentation paramétrique serait

$$\frac{\overline{V}}{V_m} = 1 - x^2, \qquad \frac{c_0}{c'} = 1 - x^2 + 2x^2 \operatorname{Log} x, \qquad \text{avec} \quad c' = \frac{V_m R^2}{4D}.$$

La courbe correspondante est tracée en trait discontinu sur la figure 1.

Les points expérimentaux obtenus avec les racines et les fragments de tubercules correspondent à une diffusion en milieu sphérique. C'est donc la diffusion de l'oxygène à l'intérieur de la cellule et non à travers le tissu qui est dans les deux cas le phénomène déterminant. La détermination expérimentale de la concentration critique c' permet, à l'aide de l'équation (4), de calculer l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion. Dans nos expériences nous trouvons, après estimation de la partie du volume cellulaire dans lequel s'effectue la diffusion utile, des coefficients D de l'ordre de 10^{-7} cm²/s.

Sur la figure 2 nous avons tracé la courbe théorique donnant le rapport c/V en fonction de c. Elle présente une grande portion quasi linéaire qui, si l'on ignorait l'influence de la diffusion et si l'on considérait l'équation (2) comme valable, semblerait indiquer l'intervention d'une enzyme de constante de Michaelis K_m sensiblement égale à 0,15 c'. Avec les tissus végétaux, pour lesquels la concentration critique c' est souvent voisine de celle qui correspond à l'équilibre avec l'oxygène atmosphérique, ce K_m serait de l'ordre de 2 à 3.10^{-5} M, ce qui correspond à de nombreuses valeurs trouvées dans la littérature [5].

Puisque nos résultats peuvent être expliqués par la seule influence de la diffusion, la réaction restant d'ordre 0, l'enzyme respiratoire active doit posséder une constante de Michaelis nettement inférieure aux plus petites concentrations que nous ayons mesurées ($K_m \ll 10^{-6}$ M).

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) W. O. James, *Plant Respiration*, Clarendon Press, Oxford, 1953.
(2) L. W. Mapson et W. G. Burton, *Biochem. J.*, 82, 1962, p. 19.
(3) R. W. Gérard, *Biol. Bull.*, 60, 1931, p. 245.
(4) N. Rashevsky, *Mathematical Biophysics*, Dover Publication, New-York, 1960.
(5) G. Ducet et A. J. Rosenberg, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 13, 1962, p. 171.

(*Laboratoires de Biologie végétale et de Chimie, Université de Tunis.*)

CÉCIDOLOGIE. — *Observations sur la croissance hivernale normale et expérimentalement stimulée de la galle lenticulaire de* Neuroterus Quercus-baccarum ♀ ♀ *L.* = Neuroterus lenticularis *Ol.* Note (*) de

MM. **Jean-Claude Schnetzler, Jean Meyer** et **Henri-Jean Maresquelle**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La croissance hivernale de la galle de *Neuroterus lenticularis* Ol., après sa chute de la feuille de *Quercus pedunculata* E., met en évidence des sensibilités cellulaires différencielles aux stimulations de croissance du cécidozoaire. Ce phénomène naturel a pu être expérimentalement reproduit par l'acide indol-β-acétique à 500 μg/l, mais l'amylolyse qui l'accompagne est plus rapide que sous l'action du Cynipide.

Nous avons complété les études de Weidel (1911) [1] et de Hough (1923) [2] sur la croissance hivernale de la galle de *N. lenticularis* Ol. depuis son abscission jusqu'à l'éclosion du Cynipide, en nous appliquant surtout à mieux comprendre le mécanisme de la croissance en épaisseur de la galle. Dans ce but nous avons étudié cette croissance dans les conditions normales et dans les conditions de stimulation expérimentale à l'hétéroauxine.

1. Croissance hivernale normale. — A. *Morphologie.* — Les mesures de la hauteur et du diamètre des galles de *N. lenticularis* Ol. au cours de la croissance hivernale ont montré : 1° une croissance en hauteur importante, qui se fait en deux étapes : une période de croissance rapide (durée : 5 semaines), puis une période de croissance lente, très faible, qui se termine par une légère recrudescence de la croissance à l'approche de l'éclosion du Cynipide (durée : 17 semaines); 2° aucune croissance diamétrale de la cécidie, *cf.* Hough [2].

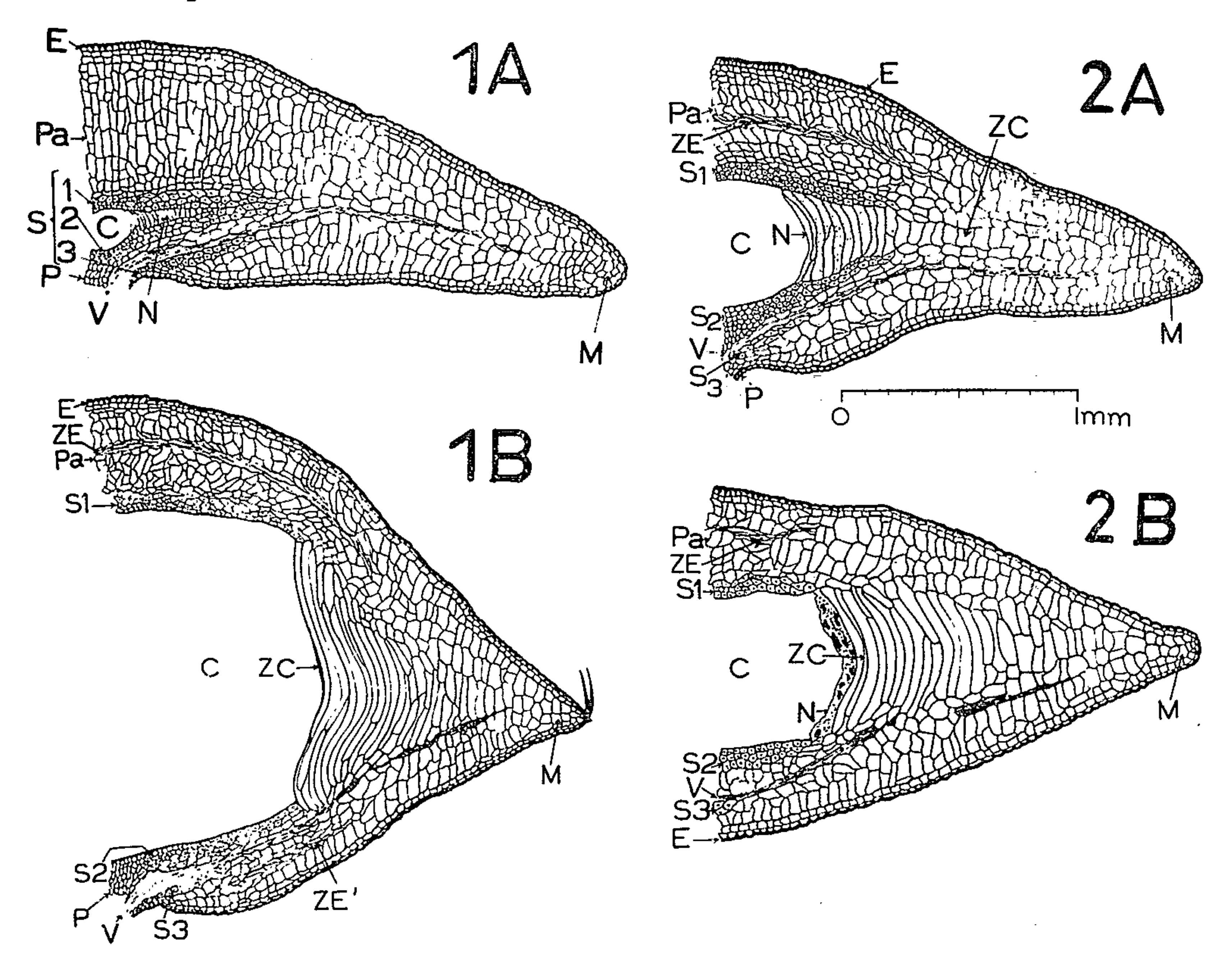
B. Histologie. — 1° *Au cours de la croissance rapide* (*fig.* 1 A et B) : L'épaississement de la galle de *N. lenticularis* Ol. résulte de la forte croissance hypertrophique en hauteur d'un certain nombre de cellules du parenchyme latéral à la cavité larvaire, *cf.* Weidel [1] et Hough [2]. Cette croissance hypertrophique affecte d'abord le tissu nourricier; mais celui-ci n'est responsable que d'une courte phase initiale d'épaississement de la galle. La relève est prise ensuite dans ce rôle par un parenchyme plus latéral que nous appellerons « zone de croissance ». Cette dernière est bien localisée au-dessus des faisceaux conducteurs et correspond à une ou deux assises de cellules situées dans le prolongement latéral des plaques de sclérenchyme. L'hypertrophie de cette zone, bordée de cellules tanifères relativement insensibles à la stimulation de croissance, représente le facteur essentiel de l'épaississement hivernal de la galle. Le parenchyme cécidien marginal et celui situé de part et d'autre de la zone de croissance, subissent également une légère hypertrophie, mais là encore les cellules riches en tanins sont moins sensibles à l'action hypertrophiante que celles qui sont relativement dépourvues de tanins.

Les conséquences de l'épaississement de la galle sont :

— une dilatation verticale de la cavité cécidienne nécessaire à l'évolution de la larve; horizontalement la dilatation de cette cavité est réalisée par la disparition du tissu nourricier, consommé par le Cynipide au début de la croissance hivernale de la galle;

— un écrasement de certaines zones de parenchyme situées au-dessous et surtout au-dessus de la cavité larvaire;

— un étirement de l'épiderme par aplatissement tangentiel des cellules, surtout de part et d'autre de la zone de croissance.



Neuroterus lenticularis Ol. — 1. Structure comparée d'une galle au moment de l'abscission (A) et à la fin de la période de croissance rapide (B). 2. Action de l'hétéroauxine : A, coupe radiale d'une galle avant stimulation; B, coupe radiale d'une galle après stimulation par l'AIA à 500 μg/l.

C, cavité larvaire ou cécidienne; E, épiderme; M, parenchyme marginal; N, tissu nourricier; P, pédoncule; Pa, parenchyme cécidien; S_1, plaque de sclérenchyme supérieure; S_2, plaque de sclérenchyme inférieure; S_3, anneau de sclérenchyme basal; V, tissu conducteur; Z. C., zone de croissance; Z. E., zone d'écrasement principale; Z. E., zone d'écrasement secondaire.

2° *Au cours de la croissance lente :* La faible augmentation de l'épaisseur de la galle pendant cette période est due aux cellules de la zone de croissance, qui continuent à s'allonger verticalement tout en accentuant l'écrasement des parenchymes, surtout de celui situé au-dessus de la cavité cécidienne.

C. *Évolution de l'amidon au cours de la croissance hivernale.* — Comme l'a déjà signalé Weidel [1], l'amidon, initialement très abondant, disparaît progressivement, et l'amylolyse est presque totale au moment de l'éclosion du Cynipide.

2. Croissance stimulée par apport auxinique (*fig.* 2 A et B). — L'injection répétée d'hétéroauxine, faite pendant 21 jours à l'aide de tubes capillaires très fins, à des galles dont la larve avait été extraite au début de la période de croissance rapide, a montré :

1° pour des doses faibles d'acide indol-β-acétique (100 et 500 μg/l) une croissance des galles, présentant les mêmes caractères que celle réalisée par la présence du cécidozoaire : élongation et hypertrophie des cellules de la zone de croissance. Cependant, cet épaississement ne correspond, dans le cas le plus favorable (dose de 500 μg/l d'AIA), qu'à environ 80 % de la croissance normale. A dose très élevée (50 000 μg/l), l'hétéroauxine suspend la croissance;

2° une amylolyse d'importance variable; faible à la dose de 100 μg/l d'AIA, forte avec disparition complète des réserves amylacées à la concentration de 500 μg/l d'AIA, l'amylolyse est dans ce dernier cas très accélérée par rapport à celle causée par le cécidozoaire; celle-ci n'est généralement complète qu'à l'éclosion du Cynipide. A des concentrations très fortes d'AIA (50 000 μg/l) ne stimulant pas la croissance, il y a aussi absence de l'amylolyse. Remarquons que cette forte dose, généralement toxique pour les tissus végétaux, maintient ici la vitalité de la galle, qui normalement dépérit après l'ablation du parasite.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) F. Weidel, *Flora*, 102, 1911, p. 317-320.

(2) J. S. Hough, *The New Phytologist*, 52, 1953, p. 149-177.

EMBRYOLOGIE TÉRATOLOGIQUE. — *Production de malformations congénitales chez la Souris après administration de faibles doses de thalidomide.* Note (*) de MM. **Antoine Giroud**, **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

Des doses de 75 et 50 mg par kilogramme de thalidomide (α-phtalimido-glutarimide) administrées par voie orale du 1er au 14e jour après la copulation provoquent chez la Souris des interruptions de la gestation et des malformations. C'est avec des doses quotidiennes de 50 mg/kg que les anomalies les plus graves (craniorachischisis) et surtout les plus fréquentes (30 %) furent observées.

Des observations cliniques rétrospectives ont conduit à incriminer dans l'étiologie des graves malformations des membres, apparues avec une fréquence inusitée en Allemagne, en Angleterre et dans d'autres pays, un somnifère, la thalidomide (α-phtalimido-glutarimide).

Cette étiologie fut toutefois mise en doute par certains auteurs car les expériences entreprises pour vérifier cette hypothèse avaient donné des résultats négatifs. Il semblait que chez l'animal la thalidomide ne perturbait pas les processus de la morphogenèse et ne pouvait pas déterminer de malformations.

En expérimentant sur plusieurs lignées de rats et de souris d'une part, et sur des lapins d'autre part, nous avons montré [(1), (2)] que si la thalidomide n'était pas tératogène pour le Rat, elle était capable de produire au contraire des anomalies importantes chez les deux autres espèces.

Les doses employées dans nos premières expériences étaient très fortes par rapport à celles données aux femmes qui eurent des enfants atteints de graves malformations des membres où il semble que l'absorption de 100 à 150 mg de thalidomide pendant les phases critiques de la morphogenèse ait suffi pour provoquer des anomalies.

Il nous a donc paru intéressant de voir si l'activité tératogène de la thalidomide se manifesterait encore chez l'animal avec des doses 5 à 10 fois plus faibles que celles que nous avions primitivement utilisées.

Dans ce but, nous avons repris l'expérimentation sur deux lignées de Souris A/Hc et Swiss Albinos. Les conditions expérimentales furent les mêmes que dans les expériences précédentes : les animaux furent nourris à l'aide de biscuits du commerce supplémentés de verdure, de déchets de poisson, de blé et d'huile de foie de morue une fois par semaine. Les animaux furent maintenus à une température constante de 22°. La gestation étant contrôlée par des frottis vaginaux quotidiens, la découverte des spermatozoïdes fut considérée comme le premier jour de la gestation. La thalidomide a été donnée du 1er au 14e jour de la gestation, à raison de 75 mg/kg dans une série et de 50 mg/kg dans une autre. Les mères ont été sacrifiées entre les 16e et 18e jours de la gestation et les fœtus ont été fixés dans le liquide de Bouin.

Avec des doses de 75 mg/kg on constate que dans la lignée A/Hc un tiers des mères présente des œstrus apparaissant 9 à 11 jours après l'accouplement. Chez les autres, la gestation évolue normalement mais un grand nombre de fœtus se résorbent puisque le nombre moyen par portée est très faible, 3,2 contre 8,7 pour les témoins.

Action sur la gestation et le développement fœtal de faibles doses de thalidomide donnée du 1er au 14e jour de la gestation chez la Souris.

Doses.	Lignées.	% d'avortements totaux.	Nombre moyen de fœtus par portée (*).	% de malformations apparentes (*).
0 = témoin	Swiss Albinos	4	8,7	0
75 mg/kg.........	A/Hc	33	3,2	15
75 »	Swiss Albinos	56	8,9	18
50 »	Swiss Albinos	40	5,4	30

(*) Calculé sur les portées n'ayant pas subi l'avortement total.

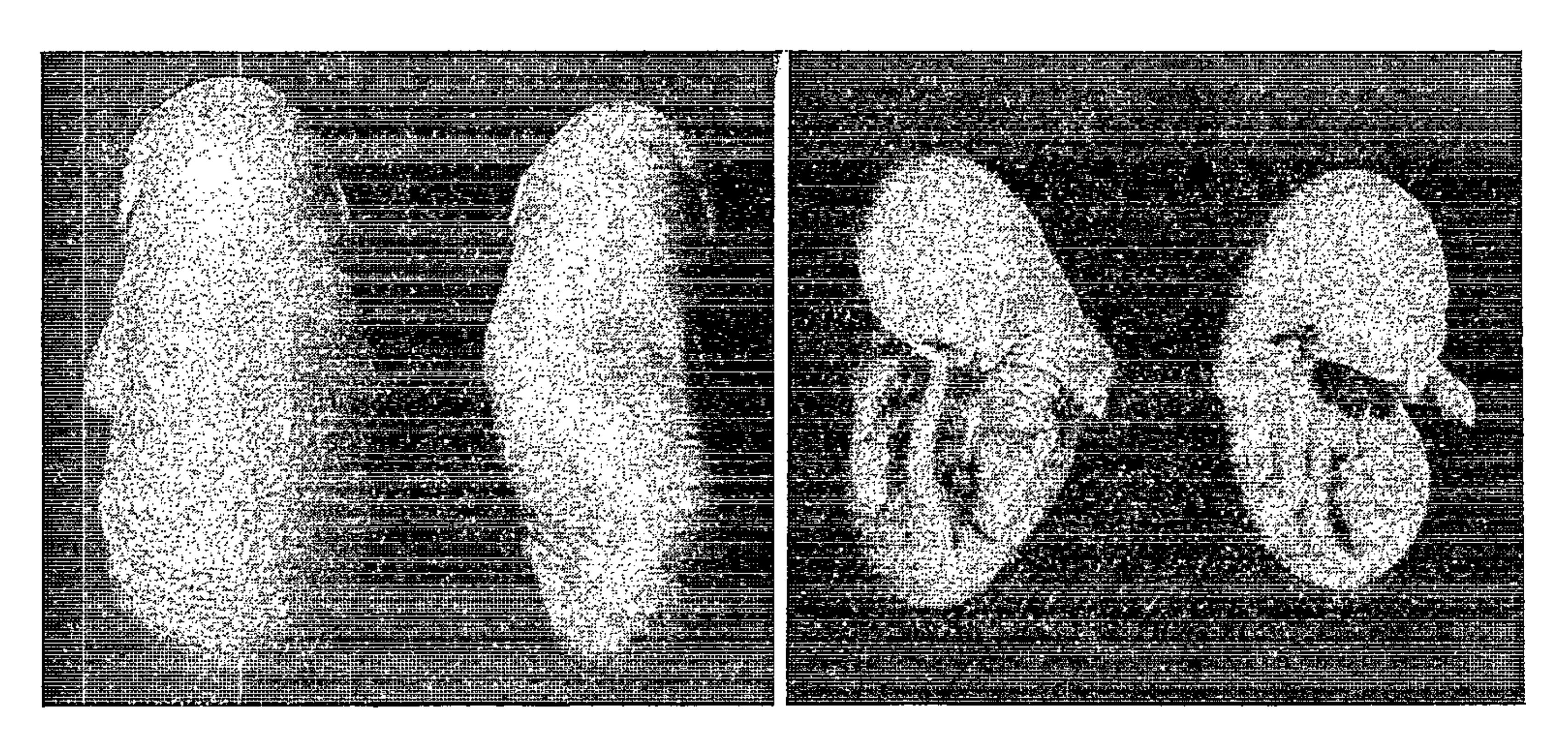


Fig. 1. — Torsions du squelette axial. *En haut et à gauche*, témoin.

Parmi les fœtus vivants, 15 % présentent des malformations faciales : bec de lièvre et fentes du palais.

Parmi les souris Swiss Albinos, 56 % des animaux ont des œstrus après 8 à 9 jours de traitement, mais en revanche lorsque la gestation se poursuit, le nombre moyen de fœtus par portée est analogue à celui des témoins. Parmi les fœtus survivants 18 % sont anormaux : ils présentent surtout des déformations graves du squelette axial (*fig.* 1). Ces malformations ressemblent beaucoup à celles observées par Somers [3] et par nous-mêmes chez le Lapin et qui pouvaient sembler particulières à cette espèce.

Lorsqu'on réduit les doses de thalidomide à 50 mg/kg/jour, le pourcentage de réapparition d'œstrus est plus faible. Dans les portées qui évoluent les résorptions fœtales sont fréquentes puisque le nombre moyen des fœtus est réduit d'un tiers par rapport au témoin. D'autre part, les

malformations fœtales sont plus fréquentes (30 % au lieu de 18 %) et plus graves.

En plus de diverses difformités du squelette axial, un fœtus présentait de graves anomalies du système nerveux (craniorachischisis) de la paroi abdominale (cœlosomie) ainsi qu'une malposition des membres (*fig.* 2).

Chez la Souris, même en réduisant les doses, la thalidomide interrompt donc dans 40 à 50 % des cas l'évolution de la gestation et perturbe le développement fœtal.

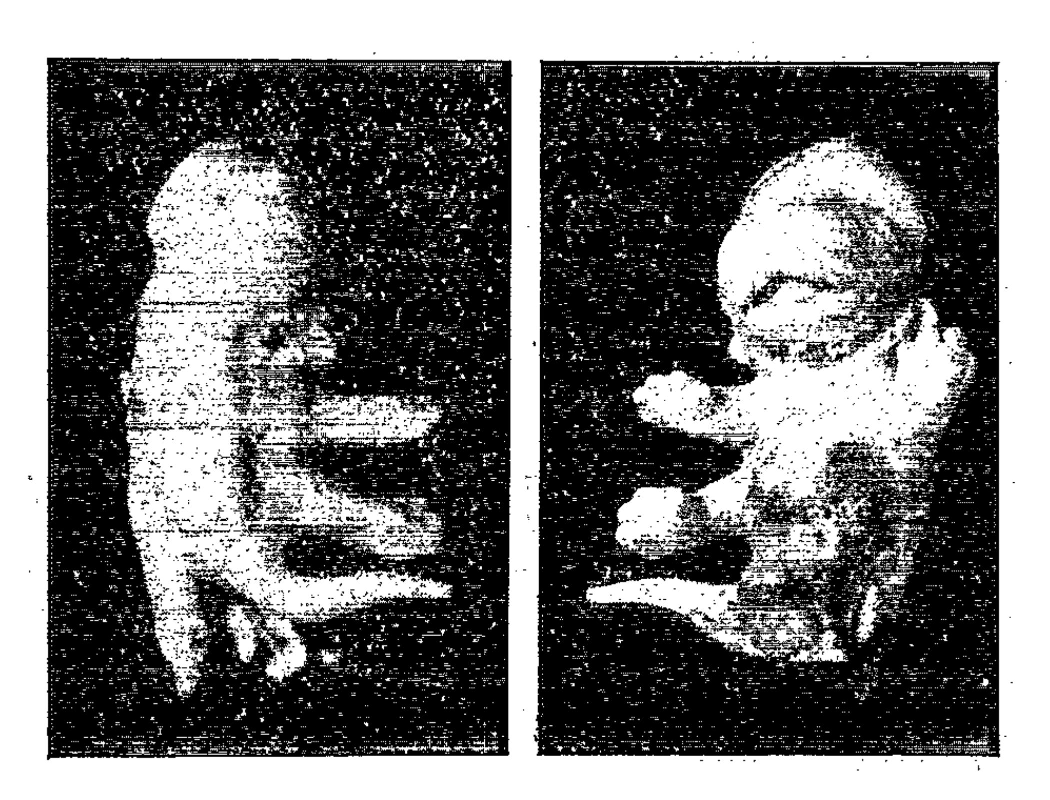


Fig. 2. — Craniorachischisis à gauche, *à droite*, cœlosomie et anomalies des membres.

Les malformations les plus nombreuses et aussi les plus graves furent observées chez les souris ayant reçu les plus faibles doses de thalidomide. L'accroissement paradoxal de l'activité tératogène ainsi constaté semble pouvoir être attribué à la réduction du pourcentage d'avortement. On note, d'autre part, que la nature des malformations obtenues semble varier selon la lignée de souris utilisée sans toutefois que la signification de ces différences puisse être définitivement dégagée.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) A. GIROUD, H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *Bull. Acad. Nat. Med.*, 146, 1962, p. 343.

(2) A. GIROUD, H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *The Lancet*, 1962, p. 298.

(3) G. F. SOMERS, *The lancet*, 1962, p. 912.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Relations entre l'absorption et l'utilisation du calcium.* Note de M. **Paul Louis Fournier** et Mlle **Yvonne Dupuis**, présentée par M. Robert Courrier.

La quantité de calcium absorbée croît sous l'effet d'une augmentation de la teneur du régime en calcium, ou de l'incorporation d'un facteur d'utilisation tel que le lactose. A cet accroissement de l'absorption ne correspond une amélioration notable des conditions du fonctionnement calcique que si le régime contient le facteur d'utilisation.

En l'absence de facteurs exogènes de l'utilisation calcique le jeune rat dont le régime, par ailleurs complet, comporte du calcium dans des conditions de teneur et d'équilibre optimales présente les signes sanguins, nerveux, osseux, glandulaires de l'insuffisance calcique. Le lactose est l'un des nombreux composés dont la présence dans le régime prévient l'apparition de tous ces troubles [(1), (2)].

Où et comment agit le lactose ? On sait depuis longtemps que son ingestion s'accompagne d'un accroissement de l'absorption intestinale du calcium (3). Et il a été montré récemment que cet accroissement n'est observable que si le calcium et le lactose sont présents ensemble dans l'intestin (4).

Le mécanisme de l'absorption du calcium fait actuellement l'objet de nombreuses études (5). La connaissance de ce mécanisme permettra-t-elle d'élucider le mode d'action du lactose sur l'utilisation du calcium ? Il faudrait déjà être certain que c'est au niveau de l'intestin que le lactose intervient en premier lieu.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'examiner dans quelle mesure la quantité de calcium absorbé influence certains aspects essentiels du fonctionnement calcique.

Conditions expérimentales. — 72 rats albinos de l'élevage du laboratoire sont répartis en six lots homogènes. A chacun des lots correspond un régime dont la composition centésimale figure dans un tableau.

	1. Amidon 0,4 % Ca.	2. Amidon 0,6 % Ca.	3. Amidon 0,8 % Ca.	4. Lactose 4 %, 0,6 % Ca.	5. Lactose 12 %, 0,6 % Ca.	6. Lactose 20 %, 0,4 % Ca.
Amidon	70	69	68	65	57	50
Lactose	0	0	0	4	12	20
Caséine purifiée	18	18	18	18	18	18
Huile d'arachide	8	8	8	8	8	8
Mélange salin sans calcium	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
CO_3Ca	0,9	1,4	1,9	1,4	1,4	0,9
PO_4H_2K	0	0,5	1	0,5	0,5	0
O_2Ti	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Mélange vitaminique	1	1	1	1	1	1
Vitamine A	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002

Les régimes 1, 2 et 3 « amidon » diffèrent par leur teneur en calcium qui progresse du simple au double. Les régimes 4 et 5, « lactose » diffèrent respectivement du régime 2 par la substitution de 4 ou de 12 % de lactose à une proportion équivalente d'amidon. Le régime 6, « lactose » renferme la même proportion de calcium que le régime 1 (0,4 %), mais en diffère par l'incorporation de 20 % de lactose. Dans les divers régimes le rapport calcium/phosphore est maintenu à une valeur voisine de 1,5.

Les bilans calciques individuels relatifs aux deux derniers jours de chacune des trois semaines d'expérience sont établis sur six animaux de chaque lot. Au 14ᵉ jour et au 21ᵉ jour, 6 des 12 rats des divers lots sont sacrifiés. La calcémie est dosée. Les parathyroïdes sont examinées, ainsi que les tibias. En fin d'expérience, la chronaxie des rats de certains lots est mesurée.

Résultats. — La comparaison des résultats des lots 1, 2 et 3, montre que l'augmentation de teneur des régimes en calcium suscite un accroissement de l'absorption, ainsi que de la rétention, le calcium urinaire étant, dans le bilan, valeur négligeable. Mais en l'absence de facteurs d'utilisation du calcium cet accroissement de l'absorption n'a pas de répercussion fonctionnelle notable. La calcémie s'effondre dans une même mesure et dans les mêmes délais, la tétanie est observée avec la même fréquence, les parathyroïdes sont identiquement hypertrophiées, le tibia présente un cartilage épiphysaire très épaissi, désordonné et des travées directrices rares, massives et mal orientées.

		Poids de calcium (mg/jour).								
		Ingéré.			Absorbé.			Calcémie (mg/l).		
Lots.	Taux de calcium du régime.	7ᵉ jour.	14ᵉ jour.	21ᵉ jour.	7ᵉ jour.	14ᵉ jour.	21ᵉ jour.	14ᵉ jour.	21ᵉ jour.	Degré de rachitisme osseux.
1. Amidon.....	0,4	31	40	42	16	14	15	67	67	+++
2. »	0,6	48	64	65	22	24	20	76	70	+++
3. »	0,8	68	90	88	32	31	30	72	62	+++
4. Lactose 4 %.	0,6	44	67,5	77	26	28	32	94	87	+
5. » 12 %.	0,6	45	73	74	31	36	42	97	100	0
6. » 20 %.	0,4	32	46	44	27	32	30	96	85	+

L'absorption du calcium croît aussi sous l'effet de l'incorporation de lactose dans le régime. Mais contrairement au cas précédent où l'accroissement de l'absorption calcique qui découlait de l'enrichissement du régime en calcium n'améliorait pas sensiblement le fonctionnement calcique, l'augmentation d'absorption consécutive à l'ingestion de lactose influence favorablement l'utilisation. Si l'on prend comme base de comparaison l'absorption calcique du lot 2, on constate que le même accroissement de l'absorption est obtenu par l'enrichissement du régime en calcium (lot 3), ou par l'incorporation soit d'une forte proportion de lactose dans un

régime faiblement calcique (lot 6) ou, d'une petite proportion de lactose dans un régime bien pourvu en calcium (lot 4). C'est seulement pour ces régimes lactosés que l'accroissement de l'absorption coïncide avec les signes d'une meilleure utilisation : niveau presque normal de la calcémie, disposition mieux ordonnée de la zone endochondrale, taille subnormale des parathyroïdes, absence de crises tétaniques. A égalité d'absorption calcique, l'excitabilité neuro-musculaire est beaucoup moins perturbée chez les rats du lot 6 qui reçoivent du lactose, mais peu de calcium, que chez ceux du lot 3 dont le régime, davantage calcique, ne renferme pas de lactose (chronaxies d'extension et de flexion, en mμ.F : normales, 24 et 43; lot 6, 35 et 54; lot 3, 75 et 90). Notons cependant, que le fonctionnement calcique n'est normalement assuré sous ses divers aspects que pour le régime « lactose » renfermant 0,6 % de calcium (lot 5).

Discussion et conclusion. — Que représente exactement l'absorption dans le fonctionnement calcique de l'organisme ? Certains des animaux qui reçoivent un régime à 0,8 % de calcium ingèrent environ 100 mg de calcium par jour, en absorbent et retiennent environ 30 mg sans que leurs fonctions calciques essentielles soient assurées. Le sort de ce calcium est à préciser. D'autre part la présence de 12 % de lactose dans le régime crée des conditions d'absorption qui sembleraient les meilleures puisque le fonctionnement calcique reste parfaitement réglé. Et pourtant un enrichissement supplémentaire du régime en lactose accroît considérablement l'absorption et la rétention de calcium, sans bénéfice fonctionnel apparent pour l'animal, mais peut-être pas sans danger (6).

Il ressort de cet examen des effets physiologiques consécutifs à un accroissement de l'absorption calcique, que cet accroissement est une condition nécessaire, mais non suffisante pour que le calcium soit mieux utilisé. Il s'ensuit que ce n'est pas tant son rôle sur l'absorption que son influence sur l'utilisation qui confère au lactose des qualités de facteur indispensable.

(1) P. Fournier et Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3573.
(2) Y. Dupuis et P. Fournier, *Lactose and the absorption of calcium and strontium*, Conférence faite le 15 mai 1962 [à paraître dans (5)].
(3) O. Bergeim, *J. Biol. Chem.*, 70, 1926, p. 35.
(4) F. Lengemann, *J. Nutr.*, 69, 1959, p. 23.
(5) *The transfer of calcium and strontium across biological membranes*, R. H. Wasserman, Academic Press, Inc. New York, 1963 (sous presse).
(6) Y. Dupuis, P. Brun et P. Fournier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2230.

(*Physiologie des vitamines*, 16, *rue de l'Estrapade, Paris*, 5e.)

PHYSIOLOGIE. — *Inhibition thermique des ondes électriques lentes d'un neurone géant identifiable* (*Neurone* Br *d'*Aplysia fasciata). Note (*) de M. **Nicolas Chalazonitis**, présentée par M. Léon Binet.

Le soma identifiable du type *Br* révèle en hyperthermie la genèse de « potentiels d'hyperpolarisation géants » pouvant atteindre 30 mV. Ils inhibent pendant plusieurs minutes toute activité de la cellule. L'effet est réversible par retour à la température initiale.

Il fut antérieurement montré que les neurones géants du type dit « branchial » identifiables sur le ganglion viscéral d'*Aplysia* exhibent normalement, 20-23°C, des trains de pointes sur une lente onde de dépolarisation alternant avec une onde d'hyperpolarisation [(1), (2), (3), (4), (5)]. Ces ondes ayant été reconnues aptes à se développer spontanément, exemptes de tout potentiel postsynaptique d'excitation ou d'inhibition, nous les considérons comme relevant de processus autogènes propres à ce type de neurone.

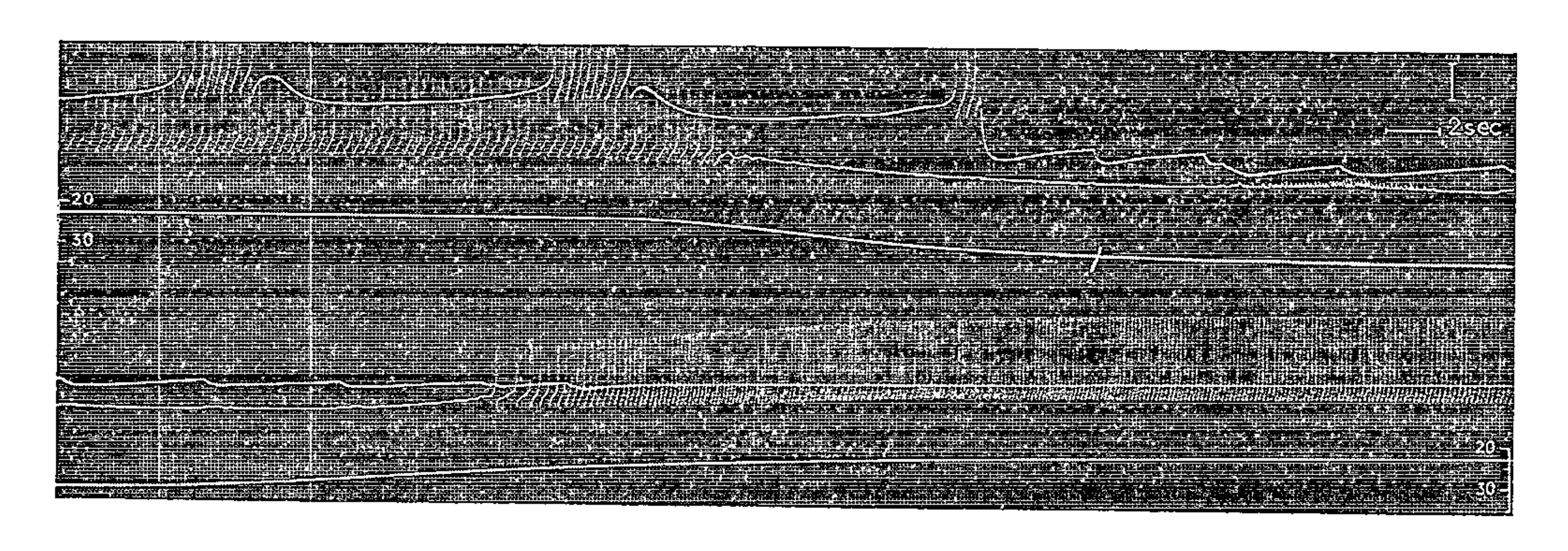
Ici (*figure*) le soma *Br* fut soumis à des variations rapides de la température opérées dans une chambre-thermode, avec $d\Theta/dt$ de l'ordre de 0,7°/s au maximum, et enregistrées par un système thermistance-amplificateur-oscillographe. Simultanément étaient enregistrées l'activité électrique du soma *Br* et celle d'un autre soma identifiable voisin, autoactif à fréquence constante dans les conditions normales.

Avec l'élévation de la température, le potentiel de membrane de ce dernier croissait graduellement et vers 27° l'activité dégénérait en oscillations amorties. Pendant ce temps, sur le soma *Br* une dernière onde lente était brusquement abolie par un potentiel d'hyperpolarisation « géant » (PHG). Sur la base d'un potentiel de membrane croissant, ces PHG se réitéraient à basse fréquence et sur leur décours devenaient parfois évidentes des séries de très haute fréquence de potentiels synaptiques d'inhibition « miniature ». Simultanément des potentiels synaptiques d'excitation « miniature » se manifestaient sur le soma voisin. Ces PS « miniature » réciproques auraient comme origine probable l'activité paroxystique d'interneurones déclenchée en hyperthermie (6). Lors du retour à la température initiale l'activité de la cellule témoin se rétablissait déjà à 28°. Cependant le soma *Br* ne redevenait actif que plusieurs minutes après le retour à 23°.

Il fut établi d'autre part que des PHG peuvent être initiés sur le soma *Br*, non seulement par hyperthermie, mais aussi, à la température normale, à la suite d'une simple action synaptique : par stimulation répétitive du connectif pleuro-branchial à la suite des signaux post-synaptiques et de l'abolition prématurée de l'onde lente, est déclenché un PHG stabilisant pendant plusieurs minutes la membrane à un niveau hyperpolarisé et inhibant toute activité. Par ailleurs il est intéressant de signaler que les PHG

peuvent aussi se développer sur le soma *Br*, à la suite d'un courant transmembranaire entrant (par le moyen d'une deuxième microélectrode introduite dans le neurone).

Ainsi à côté des neurones du type *Gen* qui manifestent des motifs paroxystiques (6), tous les autres types de neurones identifiables examinés s'hyperpolarisent et s'inhibent en hyperthermie. Le soma *Br* se distingue en plus par la genèse de potentiels d'hyperpolarisation géants. Leur mécanisme n'est pas encore défini, l'hypothèse de leur formation par sommation d'une population de PPSI ne peut être exclue. Cependant, examiné à très haute amplification, le décours des PHG se révèle avec une pureté parfaite lorsque des potentiels miniature ne s'y trouvent pas superposés. Il semble possible que l'aire membranaire responsable de la genèse des ondes lentes, différentiellement touchée dans ses propriétés spécifiques par l'action de la température en soit le lieu de genèse intrinsèque (7).



L'enregistrement simultané continu des activités du soma *Br* (1er tracé), d'un soma voisin (2e tracé) et des variations de la température auxquelles les deux cellules étaient soumises.

Triple enregistrement supérieur : évolution des activités des deux cellules lorsque la température s'élève de 23 à 32°.

Triple enregistrement inférieur : évolution des activités lorsque la température est ramenée à la valeur initiale. Le soma *Br* n'avait récupéré que 60 s après la fin de l'enregistrement.

Échelle : 50 mV; 2 s; températures portées au début et à la fin de l'enregistrement.

(*) Séance du 3 septembre 1962.

(1) A. ARVANITAKI et N. CHALAZONITIS, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 122.

(2) A. ARVANITAKI et N. CHALAZONITIS, *Arch. Sc. Physiol.*, 3, 1949, p. 547.

(3) A. ARVANITAKI et N. CHALAZONITIS, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 462.

(4) A. ARVANITAKI et N. CHALAZONITIS, *Arch. Sc. Physiol.*, 9, 1955, p. 115.

(5) A. ARVANITAKI et N. CHALAZONITIS, *Bull. Inst. océanogr.*, Monaco, 1961, n° 1224.

(6) A. ARVANITAKI-CHALAZONITIS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. .

(7) Travail exécuté en partie avec l'aide des subventions PHS RG B-3337 et AFOSR EOAR USAF 61-30.

(*Laboratoire d'Électrobiologie, C. N. R. S., Faculté des Sciences, Lyon.*)

BIOLOGIE. — *Culture de tissus d'Insectes en coagulum plasmatique.* Note (*) de MM. **Olivier Flandre, Constantin Vago** et Mlle **Suzette Chastang**, transmise par M. Clément Bressou.

La culture *in vitro* de fibroblastes de Lépidoptères a été réalisée avec possibilité de repiquages, en coagulum plasmatique, semi-solide, dont la composition est adaptée aux besoins particuliers de ces cellules.

La culture de cellules d'invertébrés, et en particulier les cellules d'insectes, s'est rapidement développée au cours de ces dernières années. Toutefois, les cultures obtenues ne possèdent pas encore toutes les qualités des cultures de tissus de vertébrés; l'obtention de souche continue pose de nombreux problèmes malgré les tentatives faites pour adapter aux invertébrés les méthodes classiques de culture de tissus de vertébrés. Les tissus d'insectes sont cultivés en goutte pendante en lames creuses en fioles à observations directes ou en tubes roulants, mais ces cultures sont toujours réalisées en milieu liquide, ce qui présente de nombreux inconvénients : non-adhérence des explants à la lamelle; dispersion et flottement des cellules dans le milieu; difficulté de suivre longtemps une même culture; détachement de l'explant et des cellules au cours des changements de milieu.

La culture de tissus d'insectes en coagulum plasmatique devrait permettre de diminuer ces inconvénients. Hibbard ([3]), Trager ([4]), Gottschewski et Fischer ([2]), Gavrilov et Cowez ([1]), ont essayé de mélanger du plasma de poulet à l'hémolymphe d'insectes ou à leur milieu nutritif, sans pouvoir obtenir de vraies cultures. Ces techniques sont abandonnées et les milieux liquides sont seuls utilisés actuellement.

Nous avons envisagé l'étude de ce problème en nous efforçant de définir les conditions qui devraient permettre la culture des tissus d'insectes en coagulum plasmatique. Nous avons tout d'abord étudié l'action des deux composants du coagulum : l'extrait embryonnaire de poulet et le plasma de coq. Ces essais ont été faits sur des cultures cellulaires de la paroi des tubes ovariques de larves ou de chrysalides du Lépidoptère *Bombyx mori* L. notre milieu de référence est le milieu Bm 22 de Saint-Christol.

EXPLICATION DES FIGURES.

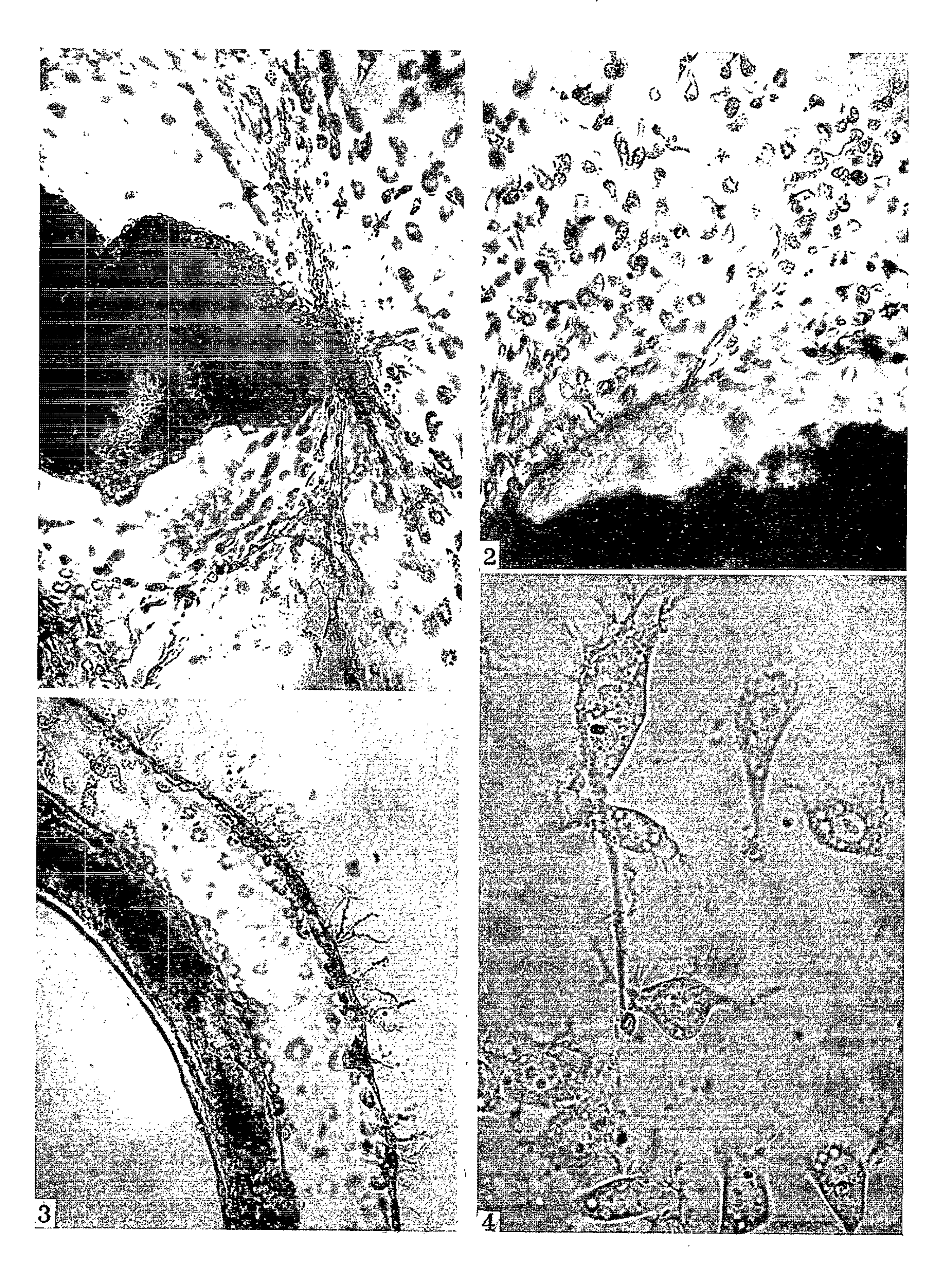
Fig. 1. — Croissance de fibroblastes à partir de chaîne ovarique de chrysalide de *Bombyx mori* en coagulum semi-solide. (G × 200.)

Fig. 2. — Culture de 6 jours en coagulum semi-solide. Noter la dispersion des fibroblastes dans le coagulum et le halo liquéfié près de l'explant. (G × 200.)

Fig. 3. — Culture de 6 jours en coagulum solide. Noter l'absence de fibroblastes dans le coagulum et leur accumulation à la limite du halo liquéfié. (G × 200.)

Fig. 4. — Fibroblastes en coagulum semi-solide. 8e jour de culture. (G × 800.)

MM. O. Flandre, C. Vago et M[lle] S. Chastang.



Dans une première série de cultures nous avons éprouvé l'effet des extraits embryonnaires de poulet sur les cellules d'insectes. Dans ce but a été préparé un extrait d'embryon dilué à parties égales avec la solution saline du milieu 22.

Ces expériences montrent que de fortes concentrations d'extraits ne sont pas favorables au développement de la culture, mais lorsque l'extrait est très dilué dans le milieu Bm 22, aucune modification n'est décelable, au contraire il semble exercer un effet stimulateur sur la croissance des cellules. Les résultats sont en accord avec ceux de Vago ([3]).

Dans un deuxième lot de cultures nous avons observé l'action du plasma introduit à des concentrations de plus en plus fortes dans le milieu. Les fragments de chaîne ovarique ont été cultivés dans un coagulum composé : de milieu Bm 22, d'extraits embryonnaires préparés comme précédemment et de plasma de coq. Le plasma est dilué dans le mélange de milieu Bm 22 et d'extraits d'embryons, les dilutions sont : 1/20, 1/15, 1/10, 1/5 et 1/2. Les coagulums obtenus sont de plus en plus fermes, la dilution au 1/20 formant encore un milieu coagulé, semi-solide, adhérent au verre.

Nous avons observé une émission abondante de fibroblastes, 24 h après la mise en culture dans les cultures témoins en milieu liquide et dans les cultures où le plasma est le plus dilué : 1/20, 1/15 et 1/10, dans cette dernière série les cellules étaient moins nombreuses. Dans les coagulums plus solides elles étaient rares.

L'émission de fibroblastes a été dans tous les cas accompagnée par la formation d'un halo liquide autour de l'explant. Il est problable qu'il s'agit d'une lyse du coagulum, provoquée par l'activité enzymatique du tissu. Dans cette zone liquide les fibroblastes sont abondants même lorsque le coagulum est solide.

Les jours suivants le nombre des cellules augmente autour de l'explant; dans les coagulums semi-solides, elles s'étalent sur une grande surface au-delà de la zone liquéfiée. La migration cellulaire est moins rapide et moins étendue lorsque le coagulum est plus dense. Dans les coagulums fermes les fibroblastes ne dépassent pas la zone lysée, ils émettent des fins pseudopodes vers la phase solide. Ces différences sont dues, sans aucun doute, à la nature particulièrement mobile et au faible pouvoir pénétrant de ces fibroblastes. Ces derniers ont d'ailleurs un aspect différent suivant la densité du milieu. Dans la zone liquéfiée ils ont leur forme habituelle étalée et possèdent de larges pseudopodes; ils sont comparables dans le coagulum semi-solide. L'augmentation de la fermeté du milieu provoque des modifications de la forme des cellules, elles sont moins étalées et courbées.

Des cellules en mitose sont visibles dans la plupart des cultures.

Les repiquages de ces cultures ont été effectués à 8 jours d'intervalle. La technique utilisée est semblable à celle des cultures de vertébrés en

coagulum; on découpe l'explant et la zone de croissance, on lave dans la solution saline 22; la culture est ensuite placée dans un nouveau coagulum. La reprise de la croissance est visible après 24 h. Nous avons en outre observé un épaississement de la couche cellulaire située à la limite des phases solide et liquide, cette zone semble être le point de départ de nouvelles cellules.

Ces expériences montrent que la culture de tissus d'insectes est possible non seulement en milieu liquide mais aussi en coagulum de plasma. Pour obtenir des cultures semblables à celles réalisées en milieu liquide, un coagulum semi-solide doit être constitué, en déterminant le taux de plasma du mélange. Cette technique permet d'éviter les inconvénients des cultures en milieu liquide, en particulier l'explant peut être maintenu en place, la culture peut être repiquée. Cette technique peut être appliquée à la culture en lame creuse, en tube à lamelle et en tube roulant.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) W. GAVRILOV et S. COWEZ, *Ann. Parasitol. humaine et comparée*, 18, 1941, p. 180-186.
(2) G. GOTTSCHEWSKI et I. FISCHER, *Naturwissenschaften*, 27, 1939, p. 584.
(3) H. HIBBARD, *Bull. Mount. Desert Is. Biol. Lab.*, 37, 1935, p. 16-18.
(4) W. TRAGER, *Am. J. Trop. Med.*, 18, 1938, p. 387-393.
(5) C. VAGO, *Entomophaga*, 4, 1959, p. 23-36.

(*I.N.R.A., Laboratoire de Cytopathologie, Saint-Christol*
et *Laboratoire de Thérapeutique de la Faculté de Médecine de Montpellier.*)

PARASITOLOGIE. — *Recherches sur le cycle évolutif du schistosome des Ruminants domestiques de l'Ouest-Africain* (Schistosoma curassoni *Brumpt*, 1931). Note (*) de M. **Simon Grétillat**, transmise par M. Clément Bressou.

Le cycle évolutif expérimental du schistosome parasite des Ruminants domestiques de l'Ouest-Africain, permet de confirmer l'espèce *Schistosoma curassoni* et de décrire ses formes larvaires toutes particulières où le stade « sporocyste » est absent.

La schistosomiase bovine est une affection parasitaire très répandue au Sénégal et en Mauritanie.

Dans le but d'étudier l'épidémiologie de cette helminthiase, nous fîmes au cours de 1960, 1961 et 1962, plusieurs enquêtes malacologiques dans les points d'eau de la Casamance, du Sénégal oriental, du plateau du Tagant et du bas-fleuve Sénégal. D'après les résultats obtenus à la dissection de plusieurs centaines de bulins, les deux gastéropodes d'eau douce, *Bulinus guernei* Dautzenberg, au Sénégal, et *Bulinus truncatus rohlfsi* (Clessin), en Mauritanie, furent considérés comme étant les hôtes intermédiaires de la bilharzie en cause.

Afin d'apporter la preuve expérimentale de la valeur vectrice de ces deux mollusques, nous avons tenté, avec succès, la réalisation du cycle expérimental de ce schistosome au laboratoire.

Plan de travail. — Élevage de *B. guernei* et de *B. truncatus rohlfsi* à partir de souches provenant de la région de Thiès (Sénégal) et du plateau du Tagant (Mauritanie) [1].

Récoltes d'œufs de schistosomes à partir de raclats de muqueuse intestinale de moutons et de chèvres atteints de schistosomiase et sacrifiés aux abattoirs de Dakar.

Prélèvements de schistosomes adultes dans les veines mésentériques de ces mêmes animaux pour identification de l'espèce.

Éclosion artificielle des œufs, puis lavage et concentration des miracidia dans de l'eau servant à nos élevages de bulins (eau puisée dans un gîte à mollusques proche du laboratoire, puis filtrée sur bougie poreuse).

Mise en présence des miracidia avec un certain nombre de *B. truncatus rohlfsi* ou de *B. guernei* pendant 4 h, à la température de 26-28°, dans une eau de même origine, de pH 6,3-6,4, éclairée par une lampe de 200 W.

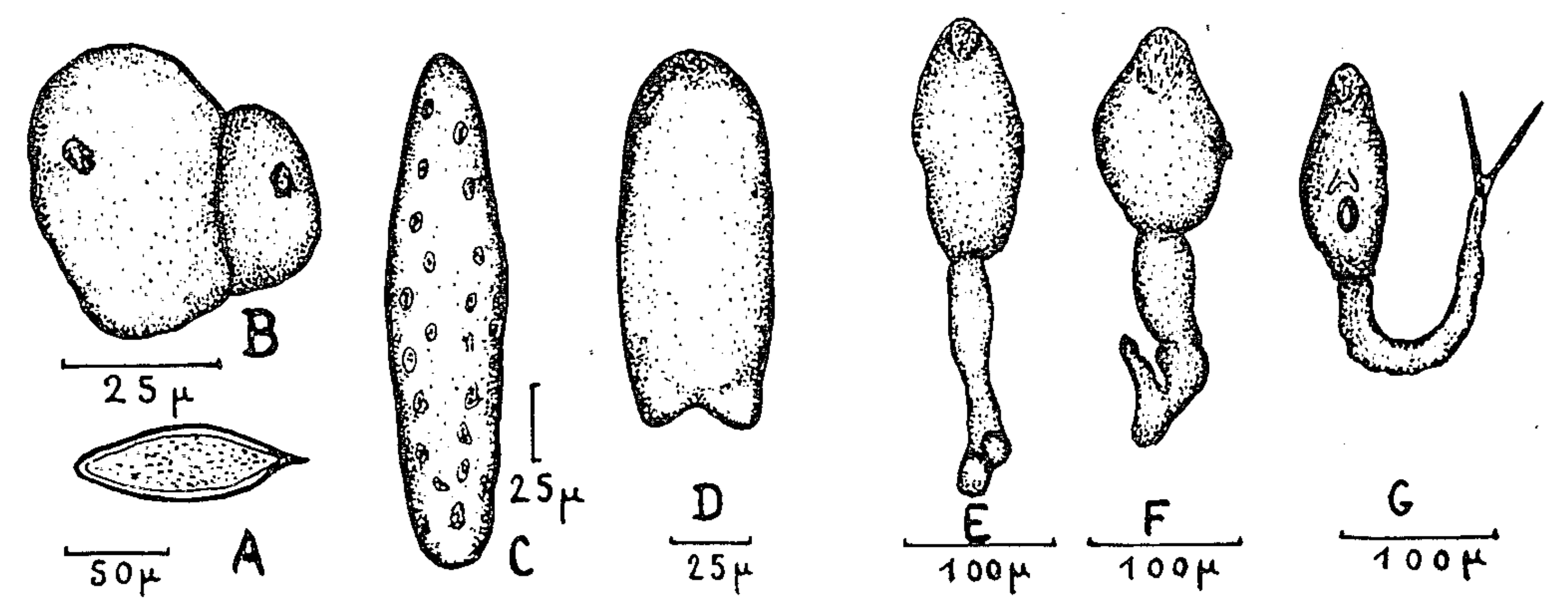
Lavage et mise en aquarium des mollusques, puis dissections échelonnées d'un certain nombre d'exemplaires pour suivre l'évolution des formes larvaires chez l'hôte intermédiaire.

Cinq essais d'infestation ayant porté respectivement sur 242 *B. guernei* et 145 *B. truncatus rohlfsi* ont été positifs.

Résultats de l'expérimentation. — L'œuf de ce schistosome mesure 110

à 150 μ de long sur 30 à 40 μ de large. Il est oblong et pourvu d'une pointe terminale bien marquée (*fig.* A). A la température de 26-28°, il éclôt dans l'eau en 5 à 10 mn. Le miracidium qui en sort a une durée de survie de 8 à 16 h et pénètre chez le bulin vecteur par l'orifice pulmonaire.

Au lieu de se transformer en sporocyste, son massif cellulaire interne donne des grappes de masses globuleuses situées principalement le long du tube intestinal du gastéropode. Ces éléments unicellulaires, constitués par une masse hyaline présentant un noyau périphérique, se multiplient très vite par bourgeonnement externe et envahissent en quelques jours tous les tissus interstitiels du bulin, son pied, puis finalement son hépatopancréas. Ils ont de 25 à 70 μ de diamètre (*fig.* B).



Schistosoma curassoni. — A, œuf; B, formes larvaires globuleuses à bourgeonnement externe; C, forme larvaire allongée avec multiplication des noyaux; D, forme larvaire présentant deux bourgeons terminaux; E et F, furcocercaires en voie de différenciation; G, furcocercaire mûre.

Chez *B. truncatus rohlfsi*, entre les 15e et 20e jours, ces éléments présentent une organisation cellulaire par multiplication à partir du noyau initial, deviennent mobiles, et vont peu à peu se différencier en quelques jours en furcocercaires (*fig.* C).

Deux bourgeons apparaissent à leur partie postérieure, puis un étranglement se produit au niveau de leur partie moyenne, l'élément prenant au fur et à mesure qu'il s'accroît, l'allure d'une furcocercaire (*fig.* D et E).

Les ébauches des ventouses ventrale et orale se font de plus en plus distinctes, alors que les deux bourgeons terminaux s'allongent pour former la fourche caudale (*fig.* F).

Chez environ 40 % des *B. truncatus rohlfsi* infestés, la jeune cercaire ainsi formée, qui est très mobile, se dégage des tissus qui l'environnent 25 à 35 jours après l'infestation du mollusque par les miracidia, pour gagner les tissus sous-cuticulaires du bulin (*fig.* G).

Dimensions de la furcocercaire mûre : longueur totale, 380 μ; longueur de la queue sans la fourche, 190 μ; longueur de la fourche caudale, 80 à 90 μ.

Chez *B. guernei*, hôte moins réceptif que le précédent, cette migration ne se produit que vers le 60e jour, parfois beaucoup plus tard.

Discussion. — Contrairement à ce qui a été observé chez *Schistosoma bovis* (Sonsino, 1876) et chez les autres représentants du genre *Schistosoma* Weinland, 1858, dont le cycle évolutif est connu, où la multiplication des formes larvaires a lieu sous forme de sporocystes et où les furcocercaires se développent à l'intérieur de sporocystes, notre schistosome présente une *parthenita* toute particulière, d'allure très primitive, puisque sa furcocercaire se différencie directement à partir d'éléments initiaux, se multipliant chez le mollusque par bourgeonnement externe et non interne.

Ce schistosome ne peut donc appartenir qu'à une espèce dont la biologie est encore inconnue. L'étude de plus de 100 exemplaires, mâles et femelles, nous a permis de mettre en évidence certains caractères morphologiques et anatomiques nous permettant de rattacher cette bilharzie à l'espèce décrite par E. Brumpt en 1931, sous le nom de *Schistosoma curassoni* sp. *inquirenda*, sur du matériel récolté par G. Curasson dans le foie d'un bovin aux abattoirs de Bamako (République du Mali) (2).

Les principaux caractères distinctifs qui caractérisent cette espèce sont les suivants : absence d'épines à la surface du canal gynécophore; nombre de testicules chez la plupart des mâles : 4; cuticule de la femelle striée et présentant de toutes petites épines dans sa partie la plus postérieure. Enfin, un caractère que Brumpt n'avait pas mentionné (les deux femelles qu'il avait à sa disposition étant en mauvais état), ovaire spiralé.

(*) Séance du 27 août 1962.

(1) M. le Professeur G. Ranson du Muséum d'Histoire naturelle de Paris a déterminé notre matériel malacologique.

(2) E. Brumpt, *Ann. Parasit. hum. comp.*, (4), 9, 1931, p. 325.

(*Laboratoire National de Recherches vétérinaires de Dakar, Sénégal* et *Institut d'Élevage et de Médecine vétérinaire des Pays tropicaux.*)

VIROLOGIE. — *Multiplication de l'acide ribonucléique infectieux du virus de la Mosaïque du Tabac sur noyaux isolés.* Note (*) de M. **Pierre Cornuet** et Mme **Suzanne Astier-Manifacier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Il est admis, d'une façon générale, que les premiers stades de la multiplication virale s'effectuent au sein du noyau de la cellule. Des preuves cytologiques de cette localisation ont été fournies par H. Zech [1] et par J. G. Bald et R. A. Solberg [2] dans le cas du virus de la Mosaïque du Tabac. En outre si le décalage entre l'apparition d'un pouvoir infectieux sensible à la ribonucléase et la formation des particules complètes de virus correspond à la discontinuité noyau cytoplasme, il est permis de supposer que c'est l'acide ribonucléique (RNA) infectieux dans son intégrité qui est synthétisé dans le noyau. Nous avons tenté de savoir si les noyaux isolés mis en survie peuvent être inoculés et s'ils constituent un système nécessaire et suffisant pour réaliser l'établissement de l'infection, c'est-à-dire l'autoduplication de l'acide ribonucléique viral. L'étude a porté sur le RNA du virus de la Mosaïque du Tabac. Dans un premier temps nous avons cherché à établir la preuve d'une augmentation du pouvoir infectieux au cours des deux premières heures qui suivent l'inoculation de noyaux isolés [3]. Dans une deuxième phase on s'est limité à mettre en vue des différences entre l'incorporation d'adénine et de glycine marquées chez les noyaux « sains » et chez les noyaux inoculés, pensant ainsi trouver des indices qui confirmeraient ou infirmeraient la possibilité d'infection *in vitro* de noyaux isolés de feuilles de Tabac.

L'isolement des noyaux s'effectue avec une technique voisine de celle décrite par V. C. Allfrey et A. E. Mirsky [4]. Sept à huif centrifugations de 15 mn à 900 g sont nécessaires pour éliminer la majeure partie des chloroplastes. L'isolement dure 4 h environ pendant lesquelles la température des noyaux ne dépasse jamais 4°C. L'isolement terminé, les noyaux sont mis en contact avec un inoculum composé de : 1° une solution d'acide nucléique infectieux extrait du virus de la Mosaïque du Tabac par la technique au phénol de A. Gierer et G. Schramm [5]; 2° une solution de : saccharose, 0,25 M; tampon Tris, 0,05 M; acide citrique, 0,0015 M; glucose, 0,02 M; NaCl, 0,03 M, Cl_2Mg, 0,001 M; ATP, 0,5 mg/ml; 3° suivant les essais, les divers nucléosides monophosphates ou diphosphates ou triphosphates à la concentration totale de 2,5 mg/ml, dans le rapport adénine 29 %; guanine 26 %; uracil 27 %; cytosine 18 % correspondant à l'analyse du RNA viral; 4° dans les essais d'incorporation seulement, de l'adénine $^{14}C_8$ (0,15 mg/ml; activité spécifique, 1 mc/mM) ou de l'adénine $^{14}C_8$ et de la glycine $^{14}C_1$ (0,2 mg/ml, A. S., 4,1 mc/mM). Des préparations témoins sont mises en présence d'un inoculum préalablement chauffé 10 mn à 100°C et dépourvu de pouvoir infectieux pour les feuilles

de Tabac. Après 10 mn d'incubation à la température du laboratoire, l'inoculum est dilué 100 fois avec une solution sucrée, et l'on récupère les noyaux par centrifugation. On fournit alors un milieu d'incubation frais (10 ml) identique au précédent. Les prélèvements sont effectués à des temps variables jusqu'à 150 mn après l'inoculation. Chaque prélèvement est centrifugé : le surnageant (qui contient la majeure partie des produits du métabolisme nucléaire) et le culot sont congelés à — 20°C et conservés tels, jusqu'à l'analyse.

Pour l'évaluation du pouvoir infectieux les prélèvements sont inoculés en présence de bentonite à des demi-feuilles de *N. tabacum* var. *Xanthi* en vue du dénombrement des lésions locales; on compare deux à deux les prélèvements effectués à des temps différents. Ces essais ont conduit aux conclusions suivantes :

a. Une augmentation du pouvoir infectieux n'a été décelée que lorsque l'incubation avait lieu en présence des nucléosides triphosphates.

b. Cette augmentation se produisait entre 35 et 60 mn après l'inoculation et n'a été constatée que dans 7 essais sur 12 réalisés.

c. Dans les meilleures conditions, le nombre des lésions locales n'a été que le double de celui des noyaux prélevés 15 mn après le début de l'inoculation. Ceci peut s'expliquer par l'importance de l'activité ribonucléasique du système qui détruirait le pouvoir infectieux presque aussi vite qu'il s'est formé.

En ce qui concerne l'analyse des variations de l'incorporation d'adénine et de glycine marquées, les prélèvements sont placés en électrophorèse sur plaque de gélose 1 % dans un tampon acétoacétate N/10, pH 5. La gélose est colorée par l'acridine orange 1/10 000; la séparation s'effectue à 150 V, 120 mA pendant 2 h. L'adénine et la glycine marquées non incorporées migrent vers la cathode, la migration vers l'anode permet de différencier par observation directe en lumière ultraviolette quatre zones qui correspondent successivement à partir de l'origine à : 1° la zone des nucléosides monophosphates; 2° l'acide nucléique viral (fluorescence rouge orange); 3° les nucléosides di- et triphosphates; 4° l'acide nucléique à faible poids moléculaire (fluorescence jaune). Ces zones sont découpées, desséchées et comptées avec un compteur Geiger. Cette méthode de séparation assez grossière présente l'avantage d'éviter toute contamination par des éléments marqués non incorporés.

Le tableau donne en chocs par minute l'incorporation de l'adénine et de la glycine marquées dans les zones cumulées 1 + 2.

Milieu d'incubation contenant		40 mn.	55 mn.	80 mn.	100 mn.	150 mn.
Nucléosides monophosphates.	Témoin.....	30	26	29	28	30
	Inoculé.....	30	41	43	45	60
Nucléosides diphosphates.	Témoin.....	24	24	23	25	40
	Inoculé.....	25	20	24	35	43
Nucléosides triphosphates.	Témoin.....	30	40	46	49	50
	Inoculé.....	28	39	37	43	40

Ne disposant pas de nucléotide marqué, nous utilisons l'adénine et la glycine marquées en compétition avec chacun des trois types de nucléotides non marqués. On peut supposer que lorsque l'adénine est incorporée dans les acides nucléiques, c'est par l'intermédiaire de nucléotides formés *de novo* et par conséquent au détriment des nucléotides fournis dans le milieu. Inversement, l'utilisation massive d'un des types de nucléotides non marqués par les noyaux devra se traduire par le défaut d'incorporation d'adénine ou de glycine dans les acides nucléiques.

Les différences les plus importantes d'incorporation entre noyaux témoins et noyaux inoculés s'observent lorsque le milieu renferme les nucléosides monophosphates. En suivant le raisonnement précédent on peut supposer que ce type de nucléotide est peu utilisé par les noyaux infectés. Le phénomène inverse se produit lorsqu'on apporte les nucléosides triphosphates; il apparaît donc possible que ceux-ci soient utilisés pour la synthèse de l'acide nucléique viral.

Bien que ces interprétations sont encore très sujettes à discussion les différences entre le comportement des noyaux témoins et des noyaux inoculés nous donnent des raisons de croire à l'existence de manifestations traduisant un état anormal chez les noyaux inoculés *in vitro*, état que nous pensons correspondre au développement du processus infectieux.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) H. Zech et L. Vogt-Kohne, *Naturwissenschaften*, 42, 1955, p. 337.
(2) J. G. Bald et R. A. Solberg, *Nature*, 190, 1961, p. 651.
(3) P. Cornuet et S. Astier, Résumés du *VIIIe Congrès international de Microbiologie*, 15 février 1962, p. 82, D 26.7.
(4) V. G. Allfrey et A. E. Mirsky, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 43, 1957, p. 589.
(5) A. Gierer et G. Schramm, *Nature*, 177, 1956, p. 702.

(*Station Centrale de Pathologie végétale, I.N.R.A., Versailles.*)

VIROLOGIE. — *Concentration et chromatographie du virus du Polyome.* Note (*) de MM. **Philippe Daniel** et **Jean-Louis Delsal** (¹), présentée par M. Pierre Lépine.

L'activité hémagglutinante du virus du Polyome a été concentrée par précipitation avec le sulfate d'ammonium, ainsi qu'avec l'alcool éthylique respectivement aux concentrations de 15 et 50 %. La purification de la suspension virale concentrée sur colonne de DEAE-cellulose montre que l'activité hémagglutinante et le pouvoir cytopathogène s'éluent en même temps.

La grande résistance du virus du Polyome aux agents physiques et chimiques mise en évidence par Brodsky et coll. (²) permet de penser que ce virus est particulièrement apte à la concentration par des moyens chimiques. Des essais de concentration suivis de purification sur colonne de DEAE-cellulose sont rapportés ici.

Les suspensions du virus du Polyome furent préparées sur cellules embryonnaires de souris et sur cellules de rein de singe cultivées en bouteilles de Roux d'une capacité de 3,500 l, en présence de milieu à l'hydrolysat de caséine dépourvu de sérum (³).

Le virus préparé sur cellules de souris fut recueilli après destruction complète des cellules embryonnaires.

Le virus obtenu sur cellules de rein de singe, où il se développe sans produire d'effet cytopathogène, fut récolté entre deux et trois semaines après l'inoculation. Le liquide surnageant était d'abord recueilli à part, puis une faible quantité d'eau bidistillée (50 ml) était ajoutée sur les cellules qui étaient alors incubées 1 h à 37°C. La suspension résultante était centrifugée et ce deuxième liquide surnageant ajouté au premier.

La suspension virale obtenue sur cellules embryonnaires de souris fut concentrée par trois méthodes :

1° Précipitation par 15 % d'alcool éthylique, à pH 4 et à la température de 4°C.

2° Précipitation par 50 % d'alcool éthylique à pH 7 et à la température de 4°C.

3° Précipation par le sulfate d'ammonium à demi-saturation à pH 7 et à la température du laboratoire.

Chaque précipité obtenu à partir de 100 ml de suspension était recueilli par centrifugation et repris par 5 ml de tampon phosphate 0,2 M (pH 7,2). La concentration théorique était donc de 20 fois. La concentration réelle fut appréciée par l'augmentation du pouvoir hémagglutinant vis-à-vis des globules rouges de cobaye (⁴). Une partie de la suspension virale concentrée 20 fois fut donc isotonisée contre la solution de Hanks et son titre hémagglutinant mesuré avec les résultats suivants :

	Titre hémagglutinant.	Concentration du pouvoir hémagglutinant.
Suspension initiale avant concentration.............	1/32	-
Concentration par 15 % d'alcool éthylique..........	1/256	× 8
Concentration par 50 % d'alcool éthylique..........	1/256	× 8
Concentration par le sulfate d'ammonium...........	1/512	×16

La suspension virale venant des cellules de rein de singe fut concentrée par précipitation avec 15 % d'alcool éthylique à pH 4 et à 4°C. Aucune hémagglutination ne put être détectée tant sur la suspension initiale que sur la suspension concentrée 100 fois.

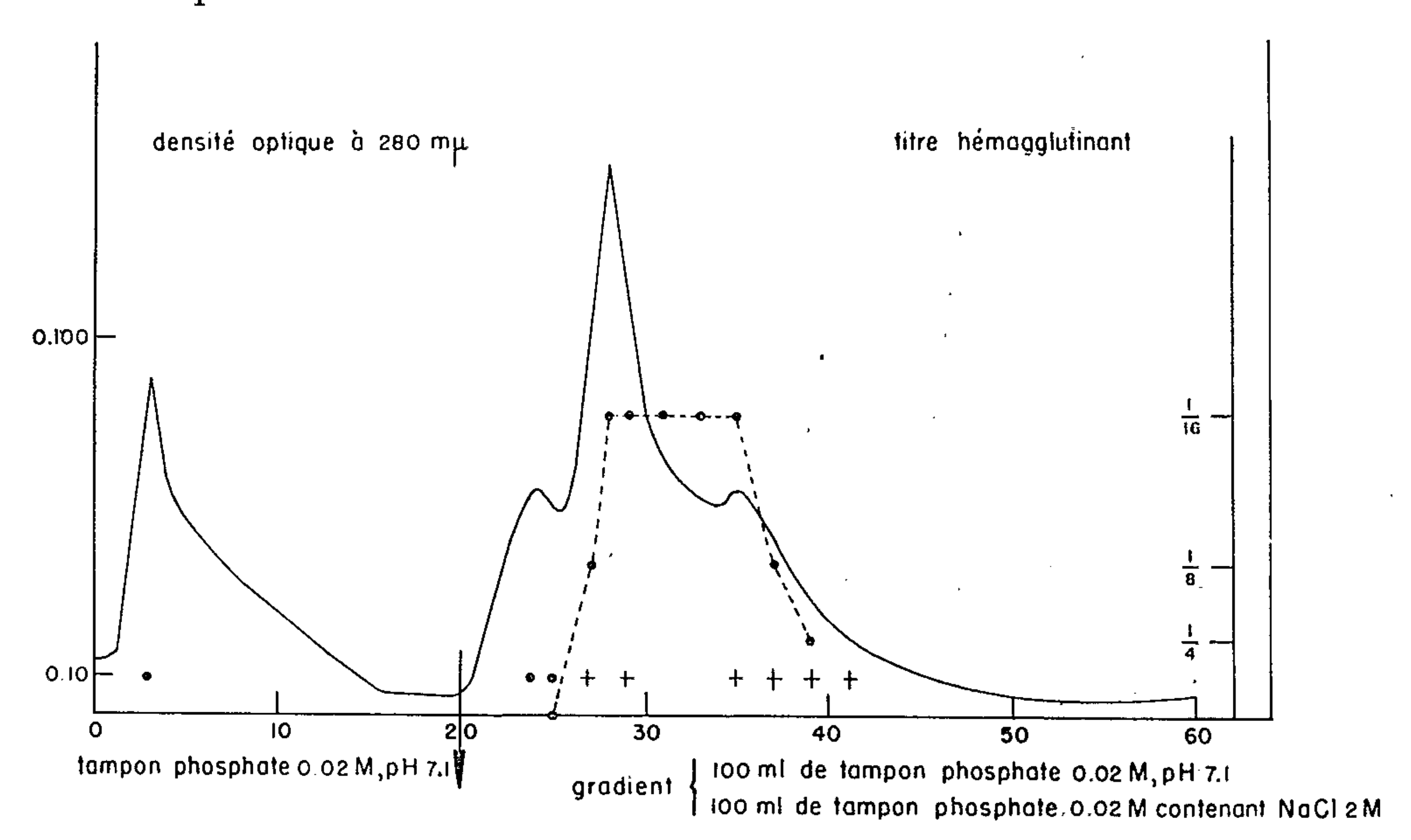


Fig. 1. — Chromatographie du virus du Polyome sur colonne de DEAE-cellulose.
——— Densité optique.
----- Pouvoir hémagglutinant.
\+ Échantillons donnant un effet cytopathogène.
● Échantillons ne donnant pas d'effet cytopathogène.

La suspension de virus du Polyome concentrée à l'aide du sulfate d'ammonium avait le titre hémagglutinant le plus élevé. Elle fut choisie pour être chromatographiée sur colonne de DEAE-cellulose. Des essais similaires ont été effectués par Riley et Cramer ([5]) qui purifièrent l'hémagglutinine du virus du Polyome sur colonne de Celite.

L'activité hémagglutinante fut retrouvée en queue de fractionnement et atteignit le 1/16 dans certains échantillons (*fig.* 1).

Le pouvoir cytopathogène fut recherché par prélèvement de 0,1 ml de chaque échantillon qui était inoculé respectivement sur trois tubes de culture de cellules embryonnaires de souris. Les échantillons induisant un effet cytopathogène correspondaient à ceux possédant une activité hémagglutinante.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) Avec la collaboration de Mlle Jacqueline Schlaepfer.

(2) I. Brodsky, W. P. Rowe, J. W. Hartley et W. T. Lane, *J. Exp. Med.*, 109, 1959, p. 439.

(3) P. Lépine, Ph. Daniel, J. Pelmont et P. Slizewicz, *Ann. Inst. Pasteur*, 92, 1957, p. 567.

(4) B. E. Eddy, W. P. Rowe, J. W. Hartley, J. E. Stewart et R. J. Huebner, *Virology*, 6, 1958, p. 290.

(5) V. Riley et R. Cramer, *Virology*, 14, 1961, p. 286.

(Service des Virus, Institut Pasteur, Paris.)

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus du* 16 *juillet* 1962.)

Note présentée le 2 juillet 1962, de M. *Jean-François Roy*, Répartition transversale de la pression statique dans la couche limite turbulente divergente :

Page 465, équation (3), *au lieu de* $\frac{\partial p}{\partial n} + pq^2 \frac{\partial \theta}{\partial s} = 0$, *lire* $\frac{\partial p}{\partial n} + \rho q^2 \frac{\partial \theta}{\partial s} = 0$.

Note présentée le 9 juillet 1962, de M. *Roger Robin*. Les acides α-phényl α, α′-dialcoysucciniques et leurs dérivés :

Le graphique inséré page 542, ne concerne pas cette Note, mais une autre de MM. Raymond Calas, Jacques Valade et Jean-Claude Pommier, intitulée : *Nouvelle réaction des trialcoystannanes : addition au carbonyle cétonique*, qui sera insérée dans un prochain numéro des *Comptes rendus*.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'aout 1962.

Anniversaries in 1962 of interest the physicists, by E. Scott Barr. Reprinted from *American Journal of physics*, vol. 30, n° 5, 1962; 1 fasc. 27 cm.

Aplicaciones del Algebra moderna a la inferencia estadistica, por Roque G. Carranza, Luis M. Frediani. Universidad de Buenos Aires, 1962; 1 fasc. multicopié, 27 cm.

Journal for Scientific Research in the National Parks of the Republic of South Africa. Koedoe, n° 5, 1962; 1 vol. 24 cm.

Service géologique de la République Magalche. *Atlas des fossiles caractéristiques de Madagascar*. Fasc. VII. *Index des genres et Espèces décrits et figurés des espèces citées*. Fasc. VIII. (*Berriasien, Valanginien, Hauterivien, Barremien*). Fasc. IX. (*Aptien*), par Maurice Collignon. Tananarive, 1962; 3 fasc. multicopié, 26 cm.

Annales géologiques de Madagascar. Fasc. XXXI. *Ammonites néocrétacées du Menabe (Madagascar)*. VII. *Les Desmoceratidae*, par Maurice Collignon. Tananarive, 1961; 1 fasc. multicopié, 26 cm.

Ouvrages reçus pendant les séances de septembre 1962.

Japanese Journal of Applied Physics. Vol. I, n° 1. Tokyo, 1962; 1 vol. 25,5 cm.

Memoirs of the Raman Research Institute. N° 129, *The Infra-red absorption by diamond and its significance*, par Sir C. V. Raman. Bangalore, 1962; 1 fasc. 24,5 cm.

Éléments de la dynamique des gaz, par H. W. Liepmann et A. Roshko. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

Les représentations linéaires du groupe de Lorentz, par M. A. Naïmark, traduit du russe par G. Lochak. Paris, Dunod, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

The physiologic enzymes activating profibrinolysin to fibrinolysin, and the substances which inhibit activation. Localizations, Clinical importance and Pathogenesis, par Yusuf I. Misirlioglu et C. Walton Lillehei. Reprinted from *Angiology*, vol. 13, n° 5, may 1962; 1 fasc. 25 cm.

Rapport sur le fonctionnement de l'Institut Pasteur d'Algérie en 1960, par Edmond Sergent. Extrait des *Archives de l'Institut Pasteur d'Algérie*, tome 39, n° 3, septembre 1961; 1 fasc. 23,5 cm.

Océanographie géologique et géophysique de la Méditerranée occidentale. Colloques nationaux du Centre national de la recherche scientifique. Villefranche-sur-Mer, 4 au 8 avril 1962; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. Jacques Bourcart).

Représentation d'une série expérimentale par une fonction de la forme $y = a + be^{\alpha.r}$. *Détermination de la fonction homographique à partir de données expérimentales en surnombre, les abscisses étant en progression arithmétique*, par A. Schmitt. Extrait du nº 52 : *Notes Techniques du Ministère de l'Air.* Mars 1955, « l'Exploitation Empirique ». Colloque tenu à Luxembourg, 1953; 2 fasc. 27 cm.

Faune de Madagascar. XIII. *La Zoogéographie de Madagascar et des îles voisines*, par Renaud Paulian. Tananarive-Tsimbazara, Institut de recherche scientifique, 1961; 1 vol. 27 cm.

Dixième Congrès scientifique du Pacifique. *Symposium sur l'Amélioration des cultures tropicales.* Nouméa, Commission du Pacifique sud; 1 vol. 25 cm (multicopié).

Symposium on Nutrition and Cardio-Vascular Disease for the Tenth Pacific Science Congress. Reprinted from *Japanese Heart Journal*, vol. 3, nº 2, p. 108-116, March 1962; 1 fasc. 25,5 cm.

An immunological method for the assay of human chorionic gonadotrophin, by Leif Wide. Thèse. Uppsala. Appelbergs Boktryckeri AB, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Celebrazione del primo centenario della legge degli atomi di Stanislao Cannizzaro organizzata dall'Accademia Nazionale dei XL e dalla Società Chimica Italiana, Roma 14 dicembre 1960, in *Rendiconti Accademia Nazionale dei XL*, Série IV, volume XII. Roma, 1961; 1 vol. 32 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Verband deutscher Physikalischer Gesellschaften E. V. *Einladung zur Physikertagung Stuttgart*, vom 24 bis 28 September 1962 und zur satzungsgemäsen ordentlichen Mitgliederversammlung am Donnerstag. 27 September 1962. 9 Uhr in der Liederhalle in Stuttgart; 1 fasc. 21 cm.

Academia Republicii Populare Romîne. Biblioteca ştiinţelor tehnice. I. *Hidro-Aerodinamica lubrificaticí*, de N. Tipei. Bucuresti, 1957; 1 vol. 24,5 cm.

Id. Biblioteca de Geologie şi Paleontologie. I. *Fauna de Moluste a depozitelor paleogene din nord-vestul transilvaniei*, par Nicolae Mészarós. Bucuresti, 1957; 1 vol. 24,5 cm.

Id. III. *Flora pliocenă de la Corniţel (reg. Oradea)*, par Răzvan Givulescu. Bucuresti; 1 vol. 24 cm.

Id. Biblioteca de Biologie vegetală. *Flora şi vegetaţia munţilor retezat*, par E. I. Nyarády. Bucuresti, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Chemotherapy. A Symposium held at Central drug research Institute, Lucknow, november 2-4, 1958. New Delhi, Council of Scientific and Industrial Research, 1959; 1 vol. 27,5 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 OCTOBRE 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu le 8 août 1962, de M. **Henri Baulig**, Correspondant pour la Section de Géographie et Navigation. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances.

NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur le duc ARMAND DE GRAMONT (*), par M. **Jean Laval.**

Né à Paris le 29 septembre 1879, le duc **Armand de Gramont** cultiva la peinture en sa première jeunesse. Et, pour devenir maître en cet art, il fit des recherches sur la vision des couleurs. C'est au cours de ces recherches qu'il découvrit sa vocation et décida de se vouer à la physique. Alors il se rend à la Sorbonne, suit les cours de Paul Appell, de Lippmann, de Jean Perrin, de Moissan, et acquiert rapidement une vaste et profonde culture. Licencié ès sciences en 1902, il commença, quelques années plus tard, des recherches expérimentales sur l'aérodynamique, et soutint sur ce sujet, en 1911, une thèse de doctorat, hors de classe, qui lui valut la renommée et le prix Fourneyron de notre Académie. Puis il poursuivit la même étude, l'appliquant aux ailes des avions. La première guerre mondiale interrompit ses travaux.

Lieutenant de réserve, affecté au Conseil supérieur de l'Aéronautique militaire, il est nommé, en 1916, membre de la Commission des inventions

intéressant la Défense nationale; et il accomplit à ce titre, en 1917, une mission scientifique aux États-Unis d'Amérique, en compagnie de notre regretté confrère Charles Fabry.

La guerre terminée, il étendit ses investigations à l'optique, aux ondes hertziennes, à la physique des corps solides, particulièrement à la piézo-électricité, à la physiologie même, surtout aux phénomènes de la vision; enfin, au cours de ces dernières années, il fit des recherches sur l'optique électronique. Dans le même temps, il applique ses découvertes à la construction d'appareils nombreux et divers, destinés à la recherche scientifique et à l'industrie, allant des télémètres aux microscopes électroniques. Inlassablement, sans faiblir, il poursuit ses recherches jusqu'à la fin de ses jours, le 2 août dernier.

Mais les travaux accomplis par le duc de Gramont s'étendent amplement outre le champ de la recherche scientifique. Son activité était multiple. C'est à sa demande et selon ses conceptions qu'est fondé, en 1919, l'Institut d'Optique théorique et appliquée. La même année il est appelé à présider le Conseil de cet établissement, et en 1922 celui de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*, publiée, de même, sur son initiative. En 1931, notre Académie l'élit, et l'élève à sa présidence en 1956. C'est encore l'animateur de nombreuses Sociétés savantes où, par son érudition et ses travaux, il prend rapidement rang d'administrateur, puis est porté à leur présidence. Enfin, il rédige des livres d'étude à l'usage des ingénieurs et des articles qui font connaître au grand public les nouvelles conquêtes de la Science. Ils sont publiés dans des revues vouées à la technique : *La Nature*, *La Science et la Vie*, *Atomes*, etc., et dans des revues consacrées aux lettres comme la *Revue des deux Mondes*.

Telle est la carrière du duc de Gramont dans le domaine de la Science. C'est une carrière pleinement remplie.

Quand Armand de Gramont aborda la recherche scientifique, en 1905, l'aérodynamique était réduite à quelques rudiments. Les phénomènes complexes qui sont produits par le déplacement d'un solide dans un gaz échappaient alors à toutes les théories et partant à tous les calculs. C'est pourtant l'étude expérimentale de ces phénomènes, défiant tous les raisonnements, qu'entreprit d'emblée Armand de Gramont, encore jeune étudiant; et c'est dans un laboratoire édifié et organisé par ses soins qu'il fit ses travaux.

En premier lieu, il relève les trajectoires de disques lancés suivant l'horizontale, animés d'une rotation rapide qui les maintient parallèles à eux-mêmes. Il découvre ainsi la relation qui lie la résistance de l'air à l'angle d'incidence, formé par le disque et la direction de sa translation. La résistance de l'air ne se révèle point proportionnelle à l'aire du disque. Et ce fait décèle des troubles marginaux. Afin de connaître leur nature, Armand de Gramont commence aussitôt des recherches systématiques sur l'aérodynamique du plan et des surfaces courbes. Plans, surfaces courbes,

ailes d'avion, sont transportés par une automobile puissante, fixés très haut au-dessus du véhicule, de sorte que les remous développés dans l'air par le mouvement de la voiture n'altèrent pas les résultats de l'étude. Les pressions exercées par l'air sont mesurées par des manomètres à air libre, en des points alignés sur une même droite, parallèle au bord d'attaque. Et, par des expériences nombreuses, exécutées selon cette méthode, dite des aéromanomètres, qui sera bientôt adoptée partout à l'étranger, Armand de Gramont relève les pressions en tous les points du plan ou de l'aile courbe, sur la face supérieure et sur la face inférieure, et il trace, pour chaque vitesse de translation et pour chaque angle d'incidence, un système complet de lignes isobares. Mais, outre des pressions, l'air exerce sur tout corps en mouvement des forces tangentielles, développées par le frottement. Armand de Gramont détermine leur intensité par un procédé sûr et précis, au moyen d'un appareil constitué, pour l'essentiel, par deux cylindres coaxiaux. Le cylindre extérieur, en rotation uniforme, entraîne par des ailettes radiales, l'air compris dans l'espace annulaire. Et Armand de Gramont mesure le couple appliqué sur le cylindre intérieur, d'où il déduit les forces de frottement. Une fois déterminées ces forces et les pressions correspondantes, il évalue, par une construction de statique graphique, la poussée exercée par l'air sur le plan ou sur l'aile courbe, puis il relève la direction de cette poussée et son point d'application.

Cette étude expérimentale, menée avec tant de rigueur, donne des résultats fondamentaux; Paul Appell en reconnut et en souligna la grande importance. Tous ont été confirmés par les recherches ultérieures, tous ont ouvert la voie à une multitude de travaux. Armand de Gramont révèle nettement la différence, à peine entrevue auparavant, qui existe, à vitesse relative égale, entre la poussée exercée sur un corps en mouvement par l'air au repos, et la poussée appliquée au même corps, immobile, frappé par un courant d'air. Il détermine les effets du sillage sur les bords latéraux des plans et des ailes courbes. Et ces effets mis à jour, il définit, le premier, la relation qui lie la poussée par aire unitaire aux dimensions absolues de la surface portante. C'est seulement quand les plans et les ailes prennent une grande envergure que la poussée globale devient sensiblement proportionnelle à cette surface, et que les lignes isobares restent des droites parallèles au bord d'attaque, à l'arrière comme à l'avant de l'aile.

Armand de Gramont fit encore des investigations en aérodynamique sur les poussées que l'air exerce sur des plans parallèles, qui se suivent à distance constante, tous inclinés de même sur l'horizontale. Et, alliant la stroboscopie à la mesure des rotations par la méthode de Poggendorf, il parvint à déceler toutes les déformations, les torsions et les courbures, qui affectent les hélices d'avion en action.

Au cours de la première guerre mondiale, Armand de Gramont donna toute son activité aux inventions requises par la Défense nationale, et

tout particulièrement par l'aviation militaire. C'est là conception et la construction d'un vibrographe enregistreur, de faible encombrement et de faible poids, qui relève la fréquence et l'amplitude des oscillations faites par n'importe quel organe d'un avion, qu'elles soient excitées par les rafales de l'air ou par les trépidations du moteur. C'est la mise en œuvre fort ingénieuse, de petits gyroscopes, pour déceler, dans le brouillard, dans les nuages, dans la nuit, le moindre changement qu'une variation soudaine des conditions atmosphériques imprime à la direction suivie par un aéroplane. Enfin, ce sont les inventions d'un viseur-collimateur pour le bombardement par avion, et d'un « altitélémètre » qui donne, outre la distance, l'altitude à laquelle se déplace un aéronef.

A partir de 1920, Armand de Gramont multiplia ses recherches, les portant en des domaines divers. Toutes aboutissent à des résultats considérables. Les plus amples d'entre elles concernent les phénomènes piézoélectriques. Armand de Gramont détermine expérimentalement les lois qui régissent la propagation, en tous sens, des ondes ultrasonores dans les cristaux de quartz; il mesure les modules d'élasticité statique propres aux mêmes cristaux; et il renouvelle ainsi la dynamique de la piézoélectricité. Puis, faisant fond sur cette dynamique, il construit un moteur électrique, constitué par un condensateur plan et par un cristal de quartz, taillé en forme de parallélépipède, et placé entre les armatures. Quand le condensateur est le siège d'une différence de potentiel alternative, le cristal de quartz tourne sur lui-même, et sa vitesse de rotation s'élève jusqu'à 20 000 t/mn.

Cependant, Armand de Gramont n'a pas restreint toute son activité de physicien à des travaux d'ordre expérimental. Il est théoricien à ses heures. Et il connaît parfaitement toutes les théories qui traitent des phénomènes dont il recherche les propriétés. Mais il sait que les théoriciens sont faillibles. Et il ne se réfère qu'à l'observation et qu'à l'expérience. Si le phénomène étudié est complexe, il procède à des expériences préliminaires, dans des conditions différentes, jusqu'à ce qu'il ait découvert toutes les grandeurs qui déterminent l'état du phénomène. Et dès lors il conduit systématiquement sa recherche expérimentale, faisant varier tour à tour chaque grandeur, toutes les autres étant maintenues constantes. C'est grâce à cette connaissance précise, familière, des phénomènes qu'il réussit d'emblée à mettre leurs propriétés en application.

Le même souci de tenir un compte rigoureux des faits se retrouve dans tous les traités qu'il a écrits pour les techniciens, et dans tous ses articles, même s'ils s'adressent au grand public. Ces traités et ces articles n'en sont pas moins clairs et captivants. Nul n'a su mieux qu'Armand de Gramont donner par de belles images un tour poétique aux abstractions de la Science, tout en respectant leur sens.

Mais le duc de Gramont n'a pas seulement servi la physique par ses travaux. Au début de ce siècle l'industrie de l'optique dépérissait en France.

Et, durant la première guerre mondiale le Ministre des Armées fut contraint de demander à l'étranger bon nombre d'instruments d'optique nécessaires aux combattants. Armand de Gramont en ressentit une profonde humiliation. L'optique, s'écriait-il, est une science toute française! C'est à Paris que Rœmer et Huyghens ont accompli leurs principaux travaux. Ce sont nos compatriotes, Fresnel, Fizeau, Foucault, qui, au XIXe siècle, ont donné à cette science un magnifique essor. Et Armand de Gramont résolut de rendre à notre pays le rang qu'il avait tenu naguère en optique. Il conçut les plans, l'organisation, le fonctionnement d'un institut destiné à remplir un rôle triple : d'abord développer les recherches fondamentales dans toutes les branches de l'optique; puis former et des ingénieurs opticiens de haute culture et des techniciens maîtres en tous les arts de l'optique; enfin entretenir un laboratoire central où se feraient, à la demande de savants, d'industriels et des pouvoirs publics, l'examen des appareils et des verres. Approuvé, conseillé, par Lippmann, Violle, Lucien Poincaré, Armand de Gramont présenta son projet à Paul Painlevé, alors Ministre de l'Instruction publique et des inventions intéressant la Défense nationale. Et Paul Painlevé l'adopta aussitôt. La guerre en retarda l'application. C'est en 1919 que fut créé l'Institut d'Optique théorique et appliquée. Installé à ses débuts dans un modeste local, il fut logé en 1926 dans les vastes bâtiments du boulevard Pasteur, édifiés conformément à sa destination. Le 1er janvier 1922 parut la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*, recueil des études, en tous genres, faites par les professeurs, les élèves et les anciens élèves de l'Institut; et, la même année, l'école d'apprentissage ouvrit ses portes, en octobre, à la première promotion d'élèves-techniciens. Fondateur de l'Institut, Armand de Gramont en fut élu, à l'unanimité, président du Conseil. Et ce fut un président perpétuel qui, sans relâche, ne cessa d'accroître la puissance et le nombre des moyens mis en œuvre par les professeurs éminents affectés à cet établissement. Vous connaissez leurs nombreux travaux et toutes leurs découvertes. Les 43 promotions d'ingénieurs, et les 38 promotions de techniciens, instruites par leur soin depuis la création de l'Institut, ont donné un nouvel et puissant essor à l'industrie de l'optique dans notre pays.

Ainsi, Armand de Gramont a pleinement tenu la promesse qu'il s'était faite en 1915. L'optique est redevenue une science hautement française.

Outre ses deux œuvres de physicien et d'organisateur, le duc de Gramont nous en lègue une troisième. Après la première guerre mondiale, il créa des ateliers de précision pour construire des instruments — surtout des instruments d'optique — qui faisaient défaut à notre pays; et il compléta ces ateliers en laboratoires, équipés pour la recherche pure, à l'usage des ingénieurs qui établissent les plans des appareils et en contrôlent la fabrication. Ces ateliers, ces laboratoires, Armand de Gramont les a mis sans cesse au service des savants, construisant exactement selon leurs conceptions les instruments délicats qu'exigent leurs observations et leurs expériences.

Ainsi, il pourvoit les oculistes de rétinographes, et de gastroscopes les médecins qui traitent les maladies de l'estomac; il donne tout son concours à Bernard Lyot pour perfectionner l'optique du coronographe inventé par cet illustre astronome; à la demande de M. Danjon il construit l'astrolabe impersonnel. Et c'est encore dans ses ateliers qu'est créée, en France, l'industrie des microscopes électroniques.

Notre Académie l'avait élu dans la Section ouverte aux mécènes. Et quel mécène a été plus généreux et plus éclairé que le duc Armand de Gramont ? Il a fondé, développé, une industrie consacrée essentiellement à la recherche scientifique, et il a donné à la Science l'énergie d'un homme d'action et les travaux d'un grand physicien.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Monographies internationales de mathématiques modernes. I. *Fonctions d'une variable complexe. Problèmes contemporains.* Recueil de mémoires sous la direction de A. I. Markouchevitch, traduit par L. Nicolas.

2° *Contribution à l'étude de l'influence des solvants sur le spectre infrarouge des molécules d'eau et de sulfure d'hydrogène*, par Pierre Saumagne (Thèse, Bordeaux).

3° Université de Saigon. Faculté des sciences. *Les associations végétales de la presqu'île de Cam-Ranh (Région de Nha-Trang)*, par J. P. Barry, Lê Công Kiêt et Pham Hoang Hô. — *La végétation des plages vaso-sablonneuses de la presqu'île de Cam-Ranh*, par J. P. Barry, Lê Công Kiêt et Vu Van Cuong. — *La carte de la végétation de la presqu'île de Cam-Ranh (au 1/50 000)*, par J. P. Barry, Lê Công Kiêt et Nguyen Van Thuy.

4° The Japan Society for testing materials. *Proceedings of the fourth Japan Congress on testing materials* (9-10 September 1960).

5° *Proceedings of the symposium on steel structures* (7, 8 October 1960). Compiled by Japan Society of civil engineers and Architectural Institute of Japan.

6° Physical Society of Japan. *Proceedings of the international Conference on magnetism and crystallography.* Kyoto, 25-30 September 1961. I. *Magnetism.* — II. *Electron and neutron diffraction.* — III. *Neutron diffraction study of magnetic materials.*

7° Académie des sciences de Lithuanie. Institut de botanique. K. Broundza. *Parazitnye griby koul'tivirouemykh rasteniĭ Litovskoĭ S.S.R. i nekotorye voprosy biologii parazitnykh gribov* (*Champignons parasites des végétaux cultivés en Lithuanie et quelques questions sur la biologie des champignons parasites*).

8° Id. *Voprosy fiziologii i biokhimii* (*Questions de physiologie et de biochimie*).

9° Id. Institution d'études supérieures. *Litovskiĭ matematitcheskiĭ sbornik.* (*Recueil Mathématique de Lithuanie*) I. nos 1-2.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MAGNÉTISME. — *Sur un nouveau mode de couplage entre les aimantations de deux couches minces ferromagnétiques.* Note (*) de M. **Louis Néel.**

Étude théorique de couplages magnétostatiques susceptibles de se produire entre deux couches minces ferromagnétiques séparées par une troisième couche non magnétique et dus à des corrélations entre les irrégularités topographiques des deux interfaces en regard.

L'étude expérimentale des propriétés magnétiques d'assemblages stratifiés, composés de deux couches minces ferromagnétiques A et A′ séparées par une troisième couche non magnétique B, montre qu'il peut exister des énergies de couplage entre les aimantations des deux couches extrêmes. Ainsi, Bruyère a montré (1) que, l'aimantation de la couche A′ restant constante et voisine de l'aimantation à saturation, la couche A présentait dans certains cas un cycle d'hystérésis dissymétrique comme si elle était soumise de la part de la couche A′ à une sorte de champ magnétique de couplage H_m, changeant de signe avec l'aimantation de la couche A′ et susceptible d'atteindre quelques œrsteds. D'une manière de parler, peut-être préférable, on peut dire aussi qu'il existe une énergie superficielle de couplage qui est voisine de $H_m J d$, où J et d désignent l'aimantation et l'épaisseur de la couche A, c'est-à-dire de l'ordre de 0,01 erg/cm^2 dans les cas observés. Quant à l'origine de ces couplages, diverses explications peuvent être invoquées : nous nous intéressons seulement ici aux *couplages magnétostatiques.*

Il en existe plusieurs types : le plus banal est le champ démagnétisant de forme. Chacune des couches ferromagnétiques est placée dans le champ démagnétisant de l'autre, de sorte que leurs aimantations tendent à s'orienter antiparallèlement. Ce couplage est d'autant plus faible que l'épaisseur des couches est plus petite et que leur diamètre est plus grand.

Un second type de couplage magnétostatique provient des interactions entre les parois séparant les domaines élémentaires : on sait (2) en effet que dans les couches minces ces parois sont toujours associées à des distributions de charges magnétiques et à des champs magnétiques de dispersion. Nous ne reviendrons pas sur ces phénomènes qui ont déjà été bien étudiés théoriquement (3) et expérimentalement (4).

Mais il existe aussi des couplages magnétostatiques liés à la topographie des interfaces A-B et B-A′, séparant respectivement la couche A de la couche B et la couche B de la couche A′. En effet par suite du mode de fabrication de ces couches, en général évaporation dans le vide, et de leur nature polycristalline, leur surface n'est certainement pas plane et présente peut-être même des angles vifs. En outre si l'interface A-B présente ainsi une bosse, le dépôt de B ne peut pas la faire disparaître si B est mince, de sorte que l'interface B-A′ tend à reproduire cette bosse, mais sous une forme d'autant plus atténuée que l'épaisseur de la couche B est plus grande. Supposons maintenant que les couches A et A′ possèdent des aimantations rigides J et J′, parallèles à une direction Ox du plan Oxy des couches et de même sens. Les parois de la bosse de A-B sont alors inclinées sur l'aimantation J : cette bosse constitue donc un petit dipôle magnétique de moment parallèle à Ox. Mais la bosse homologue de l'interface B-A′, formant en réalité une dépression dans la couche A′, constitue aussi un dipôle de moment antiparallèle au précédent. Ces deux dipôles sont placés en deuxième position de Gauss et leurs moments possèdent l'orientation relative la plus stable. Chaque paire de bosses homologues introduit ainsi dans l'énergie du système un terme tendant à donner aux aimantations de A et de A′ des aimantations parallèles et de même sens.

Naturellement ce phénomène est contrarié par l'effet des champs de dispersion qui tendent à orienter l'aimantation spontanée des régions voisines de la surface parallèlement à celle-ci et à diminuer les moments dipolaires superficiels, malgré les forces d'échange et les forces d'anisotropie uniaxiale qui tendent au contraire à maintenir l'uniformité de l'aimantation dans l'ensemble de la couche. Le couplage réel est donc moins fort que celui qu'on calculerait dans l'hypothèse de l'aimantation rigide.

Pour préciser quantitativement les phénomènes, nous développons en série de Fourier les fonctions z et z' de x et de y représentant les interfaces A-B et B-A′, l'origine des coordonnées étant choisie dans les deux cas sur le même axe zz' mais en des points différents pour annuler les valeurs moyennes $\bar{z}$ et $\bar{z}'$ de z et de z'. Une similitude de forme entre les deux interfaces se traduit mathématiquement par une corrélation entre z et z' : la valeur moyenne $\overline{zz'}$ du produit zz' n'est pas nulle.

Le cas le plus simple est celui d'ondulations parallèles à Oy. Deux termes homologues du développement de z et de z' sont

$$(1) \qquad z = h \sin px; \qquad z' = h' \sin px$$

correspondant à une corrélation $\overline{zz'} = hh'/2$. Magnétiquement les couches A et A′ sont définies par leurs aimantations spontanées J et J′, leurs coefficients de champ moléculaire N et N′ et par les distances a et a' des atomes voisins les plus proches magnétiquement efficaces. Supposons en outre qu'un traitement magnétothermique ait communiqué aux couches A et A′ une anisotropie uniaxiale autour de Ox définie par les constantes d'aniso-

tropie C et C′ : les quantités J, J′, N, N′, C, C′ sont rapportées à l'unité de volume. Soit enfin b l'épaisseur moyenne de la couche B.

Lorsque l'aimantation des couches A et A′ est rigide, uniforme et parallèle à Ox, les interfaces A-B et B-A′ portent des charges magnétiques dont les densités M et M′, projetées sur le plan Oxy, s'écrivent

$$(2)\qquad M = phJ\cos px \quad \text{et} \quad M' = -ph'J'\cos px.$$

Le signe — dans l'expression de M′ vient de ce que la couche A′ est au-dessous de l'interface B-A′ tandis que A est au-dessus de A-B.

Si nous enlevons à l'aimantation sa rigidité un nouvel état d'équilibre s'établit, mais dans le cas général il est difficile à calculer rigoureusement. Il s'agit en somme d'étudier les perturbations apportées à une distribution d'aimantation primitivement uniforme et parallèle à Ox par les charges magnétiques créées par cette même distribution sur les interfaces réelles ondulées et de densité donnée par les équations (2). Tout au moins si ph est petit devant l'unité, on peut remplacer ce problème par le problème analogue des perturbations apportées à une distribution d'aimantation primitivement uniforme et parallèle à Ox par des densités de charges magnétiques *imposées sur une surface limite plane* et précisément égales à M et à M′. On y gagne de pouvoir écrire les conditions aux limites sur les deux plans $z = 0$ et $z' = 0$.

Ce problème est aisé à résoudre en supposant que la direction de l'aimantation spontanée reste partout voisine de Ox. Le calcul montre ([3]) que l'augmentation de l'énergie du système, par unité de surface de l'assemblage stratifié, est la somme de deux termes E_p et E'_p qui, dans le cas où les épaisseurs des couches A et A′ sont grandes devant l'épaisseur b de la couche intermédiaire B, sont donnés par les formules

$$(3)\qquad E_p = -\frac{2\pi phh'JJ'}{(1+\rho\rho')\,\mathrm{sh}\,pb + (\rho+\rho')\,\mathrm{ch}\,pb};$$

$$(4)\qquad E'_p = \frac{\pi ph^2J^2(\mathrm{ch}\,pb + \rho'\,\mathrm{sh}\,pb) + \pi ph'^2J'^2(\mathrm{ch}\,pb + \rho\,\mathrm{sh}\,pb)}{(1+\rho\rho')\,\mathrm{sh}\,pb + (\rho+\rho')\,\mathrm{ch}\,pb}$$

dans lesquelles ρ est donné par

$$(5)\qquad \rho = \frac{1+\lambda+\mu+\lambda^{\frac{1}{2}}(\lambda+\mu)^{\frac{1}{2}}}{(\lambda+\mu)^{\frac{1}{2}}\left[1+\mu+2\lambda+2\lambda^{\frac{1}{2}}(\lambda+\mu)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}}},$$

avec les abréviations :

$$(6)\qquad \lambda = \frac{Na^2p^2}{24\pi}; \qquad \mu = \frac{C}{2\pi J^2}.$$

Le coefficient ρ' est donné par des formules analogues dans lesquelles λ, μ, N, a, C, J sont respectivement remplacés par λ', μ', N′, a', C′, J′.

Discutons d'abord les valeurs de ρ et de ρ'. Pour cela précisons les caractéristiques des ferromagnétiques constituant les couches A et A′ en choisis-

sant les valeurs numériques suivantes : $N=N'=6\,000$; $J=J'=900$ u. é. m.; $a=a'=2{,}9$ Å; $C=C'=5\,000$ ergs/cm^3 qui conviennent à peu près au permalloy orienté par traitement thermique dans un champ magnétique, matériau d'usage courant pour la fabrication des couches minces magnétiques.

Avec ces données on obtient $\mu=0{,}001$. Le paramètre μ possède donc une valeur très petite vis-à-vis de l'unité, constante tant qu'il s'agit du même milieu ferromagnétique. Au contraire, le paramètre λ dépend non seulement des propriétés du milieu mais aussi de la longueur d'onde $L=2\pi/p$ des ondulations de l'interface.

En particulier λ est égal à μ pour une certaine valeur L_e de L donnée par

$$L_e=\pi\sqrt{\frac{Na^2J^2}{3C}}, \tag{7}$$

soit $L_e=5\,200$ Å avec les données numériques adoptées. On remarquera que L_e est aussi de l'ordre de grandeur de l'épaisseur d'une paroi de Bloch à 180°. En effet, dans une substance uniaxe, l'épaisseur d'une telle paroi, comptée depuis un point où l'aimantation fait avec l'axe l'angle θ_1 jusqu'au point homologue où elle fait l'angle $\pi-\theta_1$, est donnée (6) par

$$L_b=\sqrt{\frac{Na^2J^2}{3C}}\,\mathrm{Log\,cotg}\,\frac{\theta_1}{2}. \tag{8}$$

On constate ainsi que pour $\theta_1=5°$, L_b est précisément égal à L_e.

D'autre part, les examens au microscope électronique semblent montrer que l'échelle L des irrégularités des surfaces obtenues par évaporation est plus petite que 200 Å, c'est-à-dire largement inférieure à L_e. Il en résulte que λ est beaucoup plus grand que μ (650 fois plus grand pour $L=200$ Å) de sorte que μ est négligeable devant λ et que la formule (5) se réduit à

$$\rho_e=\frac{1+2\lambda}{\lambda^{\frac{1}{2}}(1+4\lambda)^{\frac{1}{2}}}. \tag{9}$$

Le paramètre ρ_e est une fonction continuellement décroissante de λ (lui-même proportionnel à p). Ainsi, lorsque l'échelle des irrégularités des interfaces est petite devant l'épaisseur des parois de Bloch, on peut négliger l'anisotropie magnétocristalline.

Ceci posé, revenons à la signification de E_p et de E'_p. En ce qui concerne l'énergie E'_p, elle est la somme de deux termes correspondant à des anisotropies uniaxiales des couches A et A' liées à la structure particulière du modèle choisi pour l'interface : ondulations parallèles à Oy. L'aimantation tend à s'orienter parallèlement aux ondulations. Ces termes ne présentent pas un très grand intérêt : ils disparaîtraient d'ailleurs avec un modèle isotrope d'interface, constitué par exemple d'éléments de deux espèces juxtaposés les uns aux autres, les uns ondulés parallèlement à Oy, les autres parallèlement à Ox.

En ce qui concerne maintenant E_p, il s'agit d'une quantité négative lorsque J et J' sont de même signe : les aimantations des deux couches tendent à se disposer parallèlement l'une à l'autre dans le même sens, le couplage est positif.

Cette énergie est une fonction de p inversement proportionnelle à un certain facteur sans dimensions G donné par $G=[(1+\rho^2)\,\mathrm{sh}pb+2\rho\,\mathrm{ch}pb]/pb$ que nous avons calculé pour diverses valeurs du produit pb également sans dimensions, dans l'hypothèse où l'épaisseur b de B est égale à 100 Å :

pb........	12	6,0	3,0	2,4	2,1	1,8	1,4	0,8	0,4	0,2
G.........	28200	157	22,1	18,5	17,9	18,5	21,9	45,8	158	608

On constate que G passe par un minimum accusé, égal à 17,9 pour $pb=2,1$, c'est-à-dire pour une longueur d'onde L de 300 Å. L'énergie maximale E_{pm} de couplage correspondante, avec les données numériques adoptées, est de 2,8 $hh'.10^{11}$ ergs/cm². Pour obtenir 0,01 erg/cm², ordre de grandeur des énergies de couplage observées, hh' doit être égal à 360 Å², soit une corrélation $\overline{zz'}$ de 180 Å². A cette valeur correspondent des interfaces très chaotiques composées par exemple de blocs monocristallins de 150 Å de diamètre et de 30 à 40 Å de hauteur.

Si au lieu de choisir des valeurs de paramètres convenant au permalloy, nous supposons rigide l'aimantation des couches A et A', N et N' deviennent infinis tandis que ρ tend vers l'unité. L'énergie E_p tend vers la valeur

$$E_{pr}=-\pi phh'JJ'e^{-pb}, \tag{10}$$

dont la valeur maximale est égale à 9,4 $hh'.10^{11}$ ergs/cm², pour $pb=1$. Ainsi le fait de passer du ferromagnétique à aimantation rigide au permalloy divise par 3,4 l'énergie de couplage maximale et par 2,1 la longueur d'onde optimale correspondante.

Disons maintenant quelques mots des cas où les irrégularités des interfaces sont en moyenne isotropes suivant les directions du plan Oxy. Pour éviter des calculs compliqués, nous admettrons qu'il y a le même rapport entre l'énergie de couplage d'un corps à aimantation rigide et celle du permalloy, qu'il s'agisse d'irrégularités isotropes ou d'irrégularités en ondulations cylindriques. Il suffit alors d'étudier le cas très simple de l'aimantation rigide.

Nous traitons le problème pour le terme fondamental du développement de z et de z' en série de Fourier, soit

$$z=h\sin px\sin py; \qquad z'=h'\sin px\sin py, \tag{11}$$

correspondant à une corrélation $\overline{zz'}=hh'/4$, deux fois plus petite que dans le cas précédent, à valeurs égales de h et de h'. Nous supposons que les aimantations rigides J et J' des couches A et A' sont parallèles au plan Oxy et

font avec Ox les angles φ et φ'. La densité M de charges magnétiques créée sur l'interface réelle A-B et projetée sur le plan Oxy s'écrit

$$\text{(12)} \qquad M = hp\,J\,(\cos\varphi\,\cos px\,\sin py + \sin\varphi\,\sin px\,\cos py),$$

avec une expression analogue pour la densité M' des charges créées sur l'interface B-A', obtenue en remplaçant M, h, φ et J par $-M'$, h', φ' et J' dans l'équation précédente.

L'énergie magnétostatique associée à la répartition des densités M et M' sur les plans $z = 0$ et $z' = 0$ est la somme des deux termes E_p et E'_p :

$$\text{(13)} \qquad E_p = -\frac{\pi p}{2\sqrt{2}}\,hh'\,JJ'\cos(\varphi - \varphi')\,e^{-pb\sqrt{2}}$$

et

$$\text{(14)} \qquad E'_p = \frac{\pi p}{4\sqrt{2}}\,(h^2 J^2 + h'^2 J'^2).$$

Le terme E'_p, constant et indépendant de l'orientation des aimantations, ne présente aucun intérêt. Le terme E_p correspond à un couplage du type cosinus entre J et J'. C'est une fonction de p qui pour $pb = \sqrt{2}/2$ passe par un maximum. L'énergie maximale de couplage, pour $b = 100$ Å, $J = -J' = 900$ u. é. m., est égale à $2{,}34\,hh'.10^{11}$ ergs/cm².

Par la méthode de raisonnement indiquée plus haut, on estime alors que pour le permalloy l'énergie de couplage maximale est voisine de $0{,}69\,hh'.10^{11}$ erg/cm², pour des irrégularités isotropes des interfaces d'échelle L voisine de 420 Å. A valeurs égales de la corrélation $\overline{zz'}$, l'énergie maximale de couplage due à des irrégularités isotropes des interfaces est à peu près deux fois plus petite que celle d'ondulations cylindriques.

Concluons qu'une corrélation entre les irrégularités topographiques des deux interfaces peut effectivement produire une énergie de couplage de l'ordre de 0,01 erg/cm² entre les aimantations de deux couches minces ferromagnétiques séparées par une troisième couche non magnétique de 100 Å d'épaisseur. Il faut cependant pour cela que la « longueur d'onde » et les amplitudes concordantes de ces irrégularités soient respectivement de l'ordre de 400 et 40 Å.

(*) Séance du 24 septembre 1962.
(1) Communication personnelle.
(2) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 533.
(3) H. W. FULLER et D. L. SULLIVAN, *J. Appl. Phys.*, Suppl., 33, 1962, p. 1063.
(4) I. B. PUCHALSKA et R. J. SPAIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2937.
(5) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1545.
(6) L. NÉEL, *Cah. Phys.*, n° 25, 1944, p. 1.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Nombre des extensions de degré donné d'un corps de nombres $\mathfrak{p}$-adiques : les conditions d'Ore et la caractérisation de* $E^{(n)}_{k,j}$; *préliminaires du calcul de* $N^{(n)}_{k,j,s}$. Note (*) de M. **Marc Krasner**, présentée par M. René Garnier.

Soient k un corps valué localement compact, $\mathfrak{p}$ son idéal premier, $\mathfrak{k}$ sa clôture algébrique valuée. Dans mes Notes précédentes (¹), j'ai montré que le calcul du nombre $\mathfrak{N}^{(r)}_{k,n,j}$ des extensions complètement ramifiées $K \subset \mathfrak{k}$ de k de degré $(K:k) = n$ et de différente $\mathfrak{D}_{K/k} = |\mathfrak{p}|^{(n+j-1)/n}$ se ramène à celui du nombre $N^{(n)}_{k,j,s}$ des cercles de rayon $|\mathfrak{D}_{K/k}|.|\mathfrak{p}|^{s/n} = |\mathfrak{p}|^{(n+j+s-1)/n}$ $(s \geqq n+j)$ de l'espace $S^{(n)}_k$ des polynomes unitaires irréductibles de degré n de x dans k [organisé par la distance

$$d_n(f, g) = |f(\beta)| = |g(\alpha)|,$$

où α, β sont des zéros arbitraires dans $\mathfrak{k}$ des $f, g \in S^{(n)}_k$] en lesquels se décompose l'ensemble $E^{(n)}_{k,j}$ des polynomes d'Eisenstein de degré n et de différente $\mathfrak{D} = |\mathfrak{p}|^{(n+j-1)/n}$. Dans la présente Note, je caractérise l'ensemble $E^{(n)}_{k,j}$ [en démontrant, en passant, les conditions d'Ore (²) pour qu'il ne soit pas vide] et j'amorce le calcul de $N^{(n)}_{k,j,s}$. Je conserve les notations de mes Notes antérieures (¹).

6. On va normaliser la valuation de k en posant $|\mathfrak{p}| = e^{-n}$, donc $\omega(\mathfrak{p}) = n$. Alors, si $\mathfrak{P}$ est l'idéal premier d'une extension complètement ramifiée $K \subset \mathfrak{k}$ de k de degré n, on a $\omega(\mathfrak{P}) = 1$, et si $\mathfrak{D} = \mathfrak{p}\mathfrak{P}^{j-1}$, on a

$$\omega(\mathfrak{D}) = n + j - 1,$$

On a

$$r = |\mathfrak{P}|^s = e^{-s} \quad \text{et} \quad |\mathfrak{D}|\, r = e^{-(n+j-1+s)}.$$

Si $f(x) = a_0 + a_1 x + \ldots + a_i x^i + \ldots + a_n x^n$ est $\in k[x]$, $a_i \neq 0$ implique $\omega(a_i) \equiv 0 \pmod{n}$. $f(x)$, supposé unitaire, est un polynome d'Eisenstein si, et seulement si $\omega(a_0) = n$ et $\omega(a_i) \geqq n$ pour tout i tel que $0 < i < n$. Si α est un zéro dans $\mathfrak{k}$ d'un polynome d'Eisenstein $f(x)$ de degré n, on a $\omega(\alpha) = 1$.

Ceci posé, soient $f(x) = x^n + \sum a_i x^i$ et $g(x) = x^n + \sum b_i x^i$ $(i = 0, 1, \ldots, n-1)$ deux polynomes d'Eisenstein dans k, α un zéro de f dans $\mathfrak{k}$, et β celui de g. Alors,

$$f(\beta) = f(\beta) - g(\beta) = \sum (a_i - \beta_i)\beta^i \qquad (i = 0, 1, \ldots, n-1).$$

Or, on a

$$\omega((a_i - b_i)\beta^i) = \omega(a_i - b_i) + i\omega(\beta), \qquad \omega(\beta) = 1 \qquad \text{et} \qquad \omega(a_i - \beta_i) \equiv 0 \pmod{n},$$

d'où $\omega((a_i - b_i)\beta^i) \equiv i \pmod{n}$. Ainsi, tous les termes de la somme précédente ont leurs ordres (et valuations) différents et $|f(\beta)| = |f(\beta) - g(\beta)|$ est $\mathrm{Max}(|a_i - b_i|.|\beta|^i)$ $(i = 0, 1, \ldots, n-1)$. Par suite, $d(f, g) = d_n(f, g)$ est l'exponentiel de $-\mathrm{Min}[\omega(a_i - b_i) + i]$ $(i = 0, 1, \ldots, n-1)$. Il est à remarquer que $d(f, g)$ est encore $\mathrm{Max}(|a_i - b_i|.|\pi|^i)$, où π est un élément arbitraire de $\mathfrak{k}$ tel que $\omega(\pi) = 1$.

On a

$$|\mathfrak{z}_f| = |f'(\alpha)| = \left| n\alpha^{n-1} + \sum i a_i \alpha^{i-1} \right| \qquad (i = 1, \ldots, n-1).$$

Or, n et ia_i sont $\in k$, donc $\omega(n)$ et $\omega(ia_i)$ sont $\equiv 0 \pmod{n}$. Par suite, $\omega(n\alpha^{n-1}) \equiv n - 1 \pmod{n}$ et $\omega(ia_i\alpha^{i-1}) \equiv i - 1 \pmod{n}$. Ainsi, tous ces termes ont des ordres différents et $\omega(\mathfrak{z}_f) = \mathrm{Min}[\omega(n) + n - 1, \mathrm{Min}_i(\omega(i) + \omega(a_i) + i - 1)]$. Soient $n = hp^m$, $(p) = \mathfrak{P}^{\mathrm{E}} = \mathfrak{p}^{\mathrm{E}/n}$ et $p^{s(i)}$ la contribution de p dans i. Alors, $\omega(\mathfrak{z}_f)$ est $\mathrm{Min}[m\mathrm{E} + n - 1, \mathrm{Min}_i(s(i)\mathrm{E} + \omega(a_i) + i - 1)]$. Or, $f \in \mathrm{E}^{(n)}_{k,j}$ équivaut à $\omega(\mathfrak{z}_f) = n + j - 1$, ce qui peut s'écrire $\mathrm{Min}[m\mathrm{E}, \mathrm{Min}_i(s(i)\mathrm{E} + (\omega(a_i) - n) + i)] = j$, d'où résulte $j \leqq m\mathrm{E}$. Si le terme maximal de $f'(\alpha)$ est $n\alpha^{n-1}$, on a $j = m\mathrm{E}$. Si c'est un terme $i^\star a_{i^\star}\alpha^{i^\star - 1}$, on doit, d'abord, avoir

$$s(i^\star)\mathrm{E} + [\omega(a_{i^\star}) - n] + i^\star \leqq m\mathrm{E},$$

et, vu que $\omega(a_{i^\star}) \geqq n$ pour tout $i = 1, 2, \ldots, n-1$, et que $i^\star > 0$, ceci entraîne $s(i^\star) < m$. D'autre part, $s(i^\star)\mathrm{E} + [\omega(a_{i^\star}) - n] + i^\star = j$ implique $j \equiv i^\star \pmod{n}$ [et, plus précisément, puisque $0 < i^\star < n$, que $i^\star$ est le plus petit reste positif de $j \pmod{n}$], d'où, puisque $p^m \mid n$, $s(j) = s(i^\star)$. Mais $\omega(a_{i^\star}) \geqq n$ et $i^\star > 0$ entraînent alors $j > s(i^\star)\mathrm{E}$, donc $>$ et, *a fortiori*, $\geqq s(j)\mathrm{E}$. Ainsi, *si s est le plus grand entier $\leqq m$ tel que $p^s \mid j$, et si $\mathfrak{z}_f = \mathfrak{p}\mathfrak{P}^{j-1}$, on doit avoir $s\mathrm{E} \leqq j \leqq m\mathrm{E}$* [« conditions d'Ore » (²)]. Inversement, si j satisfait à ces conditions, il existe un $f \in \mathrm{E}''_{k,j}$. En effet, pour $j = m\mathrm{E}$ (ce qui implique que k est $\mathfrak{p}$-adique), tel est le polynome $x^n - a_0$, où $a_0 \in k$ et $\omega(a_0) = n$, car sa différente est $(n\alpha^{n-1}) = \mathfrak{p}\mathfrak{P}^{m\mathrm{E}-1}$. Et si $j < m\mathrm{E}$ et $\not\equiv 0 \pmod{p^m}$ est $\geqq$ (donc $>$) que $s(j)\mathrm{E}$, soit $i^\star$ le plus petit reste positif de $j \pmod{n}$. Alors, le polynome $x^n + a_{i^\star}x^{i^\star} + a_0$, où $a_0, a_{i^\star} \in k$ sont tels que $\omega(a_0) = n$ et $\omega(a_{i^\star}) - n$ est $= (j - i^\star) - s(j)\mathrm{E}$ [ce dernier entier est $\geqq 0$ et divisible par n] est $\in \mathrm{E}''_{k,j}$. Ainsi $\mathrm{E}''_{k,j} \neq \emptyset$ *si, et seulement si j satisfait aux conditions d'Ore.*

7. Soient L un corps discrètement valué complet, $\mathfrak{q}$ l'idéal premier de son anneau d'intégrité, $\varkappa$ un élément de L tel que $\mathfrak{q} = (\varkappa)$, $\bar{\mathrm{L}}$ le corps résiduel de L, p la caractéristique de $\bar{\mathrm{L}}$, $\lambda : \bar{\mathrm{L}} \to \mathrm{L}$ une fonction représentative normée de $\bar{\mathrm{L}}$ dans L, c'est-à-dire une application de $\bar{\mathrm{L}}$ dans L telle que, pour tout $\bar{c} \in \bar{\mathrm{L}}$, $\lambda.\bar{c}$ (dit le *représentant* de $\bar{c}$) soit $\in \bar{c}$ [considéré comme un sous-ensemble de L] et que le représentant $\lambda.\bar{0}$ du zéro $\bar{0}$ de $\bar{\mathrm{L}}$ soit celui 0 de L. On sait que tout $\alpha \in \mathrm{L}$ peut se représenter (et d'une manière unique) comme la somme d'une série $\sum(\lambda.\bar{c}_i(\alpha))\varkappa^i$, où la som-

mation est étendue à l'ensemble Z de tous les entiers rationnels, mais où $c_t(\alpha) = \bar{o}$ si t est inférieur à une constante convenable. Plus précisément, le plus petit t tel que $\bar{c}_t(\alpha) \neq \bar{o}$, qui existe si $\alpha \neq o$, est $\omega(\alpha)/\omega(\mathfrak{q})$. Et la distance $d(\alpha, \beta) = |\alpha - \beta|$ des $\alpha, \beta \in L$ est, $|\mathfrak{q}|^t$ où t est le plus petit indice tel que $\bar{c}_t(\alpha) \neq \bar{c}_t(\beta)$. Le développement précédent de α sera dit son $(\lambda, \varkappa)$-*développement*.

Soit $\nu(\alpha)$ le vecteur $\in \bar{L}^Z$ dont la $t^{\text{ième}}$ coordonnée $\nu(\alpha)_t$ soit, pour tout $t \in Z$, $\bar{c}_t(\alpha)$, et soit $\varphi(\lambda, \varkappa)$ l'application $\alpha \to \nu(\alpha)$. Alors, $\varphi(\lambda, \varkappa).L$ est l'ensemble $\mathfrak{V}(\bar{L})$ des vecteurs $\nu = (\nu_t)$ de $\bar{L}^Z$, dont les coordonnées ν_t sont nulles quand t est inférieur à une constante convenable; et l'image par $\varphi(\lambda, \varkappa)$ de l'anneau d'intégrité I (L) de L est l'ensemble de tels vecteurs dont les coordonnées d'indice négatif sont nuls, cet ensemble s'identifiant, d'une manière évidente, avec $\bar{L}^N$, où N est l'ensemble des entiers non négatifs. Si l'on organise $\mathfrak{V}(\bar{L})$ en groupe additif valué en posant $|\nu| = |\mathfrak{q}|^{-\omega(\nu)}$ et $d(\nu', \nu'') = |\mathfrak{q}|^{-\omega(\nu', \nu'')}$, où $\omega(\nu)$ est le plus petit t tel que $\nu_t \neq \bar{o}$ et $\omega(\nu', \nu'')$ est le plus petit t tel que $\nu'_t \neq \nu''_t$, $\varphi(\lambda, \varkappa)$ devient une isométrie de L sur $\mathfrak{V}$ (L), préservant, également, la valuation. Si C est un cercle de L de rayon $r = |\mathfrak{q}|^s$ et si $\alpha \in C$, C est l'ensemble des $\beta \in L$ tels que $\bar{c}_t(\beta) = \bar{c}_t(\alpha)$ pour tout $t < s$. Donc, $\varphi(\lambda, \varkappa).C$ est l'ensemble des $\nu \in \mathfrak{V}(\bar{L})$ tels que $\nu_t = \nu(\alpha)_t$ quand $t < s$, et les cercles $\varphi(\lambda, \varkappa).C \subseteq \varphi(\lambda, \varkappa).I(L)$ peuvent s'identifier avec les vecteurs $(\nu_0, \nu_1, \ldots, \nu_{s-1})$ de l'espace $\bar{L}^s$.

Si $\alpha \in L$, posons $\Delta_{\lambda,\varkappa}.\alpha = \sum t[\lambda.\bar{c}_t(\alpha)]\varkappa^{t-1}$. Montrons que, si $\omega(p)/\omega(\alpha)$ est un entier (pouvant être $+\infty$), cette somme a un seul terme maximal. En effet, si $n = \omega(\nu(\alpha))$ est le plus petit t tel que $\bar{c}_t(\alpha) \neq \bar{o}$ et si $n = hp^m$, où $h \not\equiv o \pmod{p}$, $|t[\lambda.\bar{c}_t(\alpha)]\varkappa^{t-1}| \geqq |n[\lambda.\bar{c}_n(\alpha)]\varkappa^{n-1}|$ entraîne $t = n$ ou $t \not\equiv o \pmod{p^m}$. Ainsi, si $n[\lambda.\bar{c}_n(\alpha)]\varkappa^{n-1}$ est maximal, c'est le terme maximal unique. Et, s'il ne l'est pas et $t'[\lambda.\bar{c}_{t'}(\alpha)]\varkappa^{t'-1}$ et $t''[\lambda.\bar{c}_{t''}(\alpha)]\varkappa^{t''-1}$ le sont, on a, puisque $\omega(t') \equiv \omega(t'') \equiv o\ [\bmod\ n\omega(x)]$, que la contribution de p dans t' et t'', et par suite leur valuation, est la même, ce qui implique $t' = t''$ [car $|t'| = |t''|$, $|\lambda.\bar{c}_t(\alpha)| = 1$ quand $\bar{c}_t(\alpha) \neq o$ et l'égalité des valuations des termes considérés entraînent $|\varkappa|^{t'-1} = |\varkappa|^{t''-1}$]. Donc, si $\Delta_{\lambda,\varkappa}.\alpha \neq o$, $\omega(\Delta_{\lambda,\varkappa}.\alpha)$ est le minimum des ordres des termes non nuls de la série précédente, donc $\text{Min}[s(t)\omega(p) + (t-1)\omega(\varkappa)]$, où la somme est étendue aux $t \geqq n$ tels que $\bar{c}_t(\alpha) \neq o$. Si $E = \omega(p)/\omega(\mathfrak{q})$, ceci peut s'écrire $\text{Min}[s(t)E + t - 1]\omega(\mathfrak{q})$.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3470 et 255, 1962, p. 224.

(2) *Math. Z.*, 25, 1926, p. 1-8.

(*Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les ensembles déterminants des dérivées approximatives.* Note (*) de M. **Solomon Marcus**, présentée par M. Paul Montel.

Sauf mention contraire, les fonctions considérées dans ce qui suit sont des fonctions réelles définies sur $(-\infty, \infty)$. Un ensemble réel E est dit *déterminant* pour une classe $\mathcal{C}$ de fonctions si pour $f \in \mathcal{C}$, $g \in \mathcal{C}$, on a $f = g$ dès que $f(x) = g(x)$ sur E [1].

Désignons par $\mathfrak{A}$ la classe des dérivées approximatives — finies ou infinies — des fonctions continues.

Théorème 1. — *Un ensemble réel* E *est déterminant pour* $\mathfrak{A}$ *si et seulement si le complémentaire de* E *est de mesure intérieure nulle.*

Démonstration. — La condition est nécessaire : Soit E déterminant pour $\mathfrak{A}$. Il s'ensuit que E est, à plus forte raison, déterminant pour la classe des dérivées ordinaires finies donc, en vertu du théorème 2 de [2], le complémentaire de E est de mesure intérieure nulle.

La condition est suffisante : Supposons que le complémentaire de E soit de mesure intérieure nulle et soient $f \in \mathfrak{A}$, $g \in \mathfrak{A}$ telles que $f(x) = g(x)$ pour $x \in \mathrm{E}$. Posons $\mathrm{B} = \{x; f(x) = g(x)\}$. Du fait que $f \in \mathfrak{A}$, $g \in \mathfrak{A}$, il s'ensuit que f et g sont de la première classe de Baire, donc à plus forte raison mesurables. Il s'ensuit que B est mesurable. Mais on a $\mathrm{E} \subset \mathrm{B}$, donc le complémentaire de B est de mesure nulle.

En vertu du théorème 1 de [3], l'ensemble $\{x; \alpha < \varphi(x) < \beta, x \in \mathrm{J}\}$ est vide ou de mesure positive, quels que soient l'intervalle $\mathrm{J} \subset (-\infty, \infty)$ et les nombres réels α et β $(\alpha < \beta)$ et pour toute $\varphi \in \mathfrak{A}$. Posons

$$\mathrm{M}_{\varphi}(\varepsilon, \eta, x_0) = \{x; \varphi(x_0) - \varepsilon < \varphi(x) < \varphi(x_0) + \varepsilon, x_0 - \eta < x < x_0 + \eta\}$$

et

$$\mathrm{H}_{\varphi}(\varepsilon, \eta, x_0) = \mathrm{B} \cap \mathrm{M}_{\varphi}(\varepsilon, \eta, x_0).$$

L'ensemble $\mathrm{M}_{\varphi}(\varepsilon, \eta, x_0)$ est non vide, car il contient le point x_0; donc $\mathrm{M}_f(\varepsilon, \eta, x_0)$ et $\mathrm{M}_g(\varepsilon, \eta, x_0)$ sont de mesure positive, quels que soient le nombre x_0 et les nombres positifs ε, η. Du fait que le complémentaire de B est de mesure nulle, il s'ensuit que $\mathrm{H}_f(\varepsilon, \eta, x_0)$ et $\mathrm{H}_g(\varepsilon, \eta, x_0)$ sont de mesure positive, donc non vides, quels que soient $\varepsilon > 0$, $\eta > 0$ et x_0. D'autre part, on a

$$\mathrm{H}_f(\varepsilon, \eta, x_0) \subset \mathrm{B} \supset \mathrm{H}_g(\varepsilon, \eta, x_0), \qquad \text{donc} \quad \mathrm{H}_f(\varepsilon, \eta, x_0) = \mathrm{H}_g(\varepsilon, \eta, x_0).$$

Posons

$$\mathrm{H}(\varepsilon, \eta, x_0) = \mathrm{H}_f(\varepsilon, \eta, x_0).$$

La suite d'ensembles $\{ H(1/n, 1/n, x_0) \}$ jouit des propriétés suivantes : 1° Pour chaque suite $\{ x_n \}_{1 \leq n < \infty}$ telle que $x_n \in H(1/n, 1/n), x_0)$ $(1 \leq n < \infty)$ on a

$$\lim_{n \to \infty} x_n = x_0, \quad \lim_{n \to \infty} f(x_n) = f(x_0) \quad \text{et} \quad \lim_{n \to \infty} g(x_n) = g(x_0);$$

2° $f(x) = g(x)$ pour $x \in H(1/n, 1/n, x_0)$ $(1 \leq n < \infty)$. Il s'ensuit que $f(x_n) = g(x_n)$ $(1 \leq n < \infty)$, donc

$$f(x_0) = \lim_{n \to \infty} f(x_n) = \lim_{n \to \infty} g(x_n) = g(x_0).$$

Comme x_0 est un nombre réel quelconque, on en déduit que $f(x) = g(x)$ quel que soit le nombre réel x. Donc E est un ensemble déterminant pour $\mathfrak{A}$ et la suffisance de la condition est démontrée.

Remarque 1. — Désignons par $\mathcal{G}$ la classe des fonctions f — finies ou infinies — jouissant des deux propriétés suivantes : 1° f jouit de la propriété de Darboux; 2° f est la dérivée approximative d'une fonction approximativement continue. Il est aisé de voir que, si $f \in \mathcal{G}$, alors f est mesurable. En vertu du théorème 2 de [3], le théorème 1 ci-dessus reste vrai si l'on remplace dans son énoncé la classe $\mathfrak{A}$ par la classe $\mathcal{G}$. On arrive ainsi d'une façon naturelle au problème suivant :

Problème. — Trouver tous les ensembles déterminants pour la classe $\mathfrak{T}$ des dérivées approximatives — finies ou infinies — des fonctions approximativement continues.

Si l'on pouvait démontrer que la dérivée approximative — finie ou infinie — d'une fonction approximativement continue jouit toujours de la propriété de Darboux, alors le théorème ci-dessus resterait vrai lorsqu'on remplace dans son énoncé la classe $\mathfrak{A}$ par la classe $\mathfrak{T}$. Pour l'étude du problème que nous venons de poser, peut se montrer utile le travail [4].

Remarque 2. — Un ensemble réel F est *stationnaire* pour une classe $\mathcal{C}$ de fonctions, si de $f \in \mathcal{C}$ et $f(x) = (k = \text{Cte})\, k$ pour $x \in F$, il s'ensuit $f(x) \equiv k$. Si $\mathcal{C}$ contient les constantes, alors chaque ensemble déterminant pour $\mathcal{C}$ est aussi stationnaire pour $\mathcal{C}$. Mais si la différence de deux fonctions de $\mathcal{C}$ n'est pas obligatoire une fonction de $\mathcal{C}$, alors il peut exister un ensemble stationnaire pour $\mathcal{C}$ qui ne soit pas déterminant pour $\mathcal{C}$. Les ensembles stationnaires pour $\mathfrak{T}$ ont été établis dans [4]. Désignons : par $\mathcal{D}_1$ la classe des dérivées (ordinaires) finies; par $\mathcal{D}_2$ la classe des dérivées — finies ou infinies — des fonctions continues; par $\mathcal{F}(\mathcal{C})$, la famille des ensembles déterminants pour la classe $\mathcal{C}$; par $\Phi(\mathcal{C})$, la famille des ensembles stationnaires pour la classe $\mathcal{C}$; par N, la famille des ensembles dont le complémentaire est de mesure intérieure nulle.

Théorème 2 : $\mathcal{F}(\mathcal{D}_2) = N$.

Démonstration. — On a, évidemment, $\mathcal{D}_1 \subset \mathcal{D}_2 \subset \mathfrak{A}$, donc on a aussi $\mathcal{F}(\mathfrak{A}) \subset \mathcal{F}(\mathcal{D}_2) \subset \mathcal{F}(\mathcal{D}_1)$. En vertu du théorème 1, on a $\mathcal{F}(\mathfrak{A}) = N$. En vertu du théorème 2 de [2], on a $\mathcal{F}(\mathcal{D}_1) = N$. Donc $\mathcal{F}(\mathcal{D}_2) = N$.

Remarque 3. — En vertu des considérations ci-dessus, on a $\mathcal{F}(\mathcal{X}) \subset \Phi(\mathcal{X})$. En vertu du théorème 2 de (4), on a $\Phi(\mathcal{X}) = \mathrm{N}$. Donc $\mathcal{F}(\mathcal{X}) \subset \mathrm{N}$. On a ainsi une suggestion concernant le problème posé ci-dessus.

THÉORÈME 3 : $\Phi(\mathcal{G}) = \mathrm{N}$.

Démonstration. — $\mathcal{G}$ contient toutes les fonctions constantes, donc $\mathcal{F}(\mathcal{G}) \subset \Phi(\mathcal{G})$. Mais. d'après la remarque 1, $\mathcal{F}(\mathcal{G}) = \mathrm{N}$, donc $\mathrm{N} \subset \Phi(\mathcal{G})$. D'autre part, $\mathcal{D}_1 \subset \mathcal{G}$, donc $\Phi(\mathcal{G}) \subset \Phi(\mathcal{D}_1)$. Mais il est aisé de voir que $\Phi(\mathcal{D}_1) = \mathcal{F}(\mathcal{D}_1)$ donc, en vertu du théorème 2 de (2), $\Phi(\mathcal{D}_1) = \mathrm{N}$. Il s'ensuit que $\Phi(\mathcal{G}) \subset \mathrm{N}$ et le théorème 3 est établi.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) C. GOFFMAN et C. J. NEUGEBAUER, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 11, 1960, p. 962-966.

(2) S. MARCUS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 985.

(3) S. MARCUS, *Monatsh. Math.* (sous presse).

(4) S. MARCUS, *Atti Accad. Naz. Lincei-Rend.*, 32, fasc. 4, 1962.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un problème d'analyse de la corrélation de deux caractères qualitatifs.* Note (*) de M. **Henri Caussinus**, transmise par M. Léopold Escande.

On sait que le test du χ^2 utilisé pour l'étude des tables de contingence est un test global ne pouvant pas donner d'indications sur la *forme* de la corrélation entre les caractères étudiés. Le problème que nous envisageons est le suivant : étant donné une population dont chaque élément possède à la fois l'un des caractères A_i ($i = 1, \ldots, r$) et l'un des caractères B_j ($j = 1, \ldots, c$), on veut analyser séparément :

1° la répartition des caractères dans une sous-population (qu'on appellera population parente réduite) obtenue à partir de la précédente en en ôtant les sujets ayant le caractère A_1B_1;

2° La fréquence du caractère A_1B_1 dans la population parente complète.

On dira d'une part que les caractères A et B sont répartis indépendamment dans la population parente réduite s'il existe des nombres p_i ($i = 1, \ldots, r$) tels que la probabilité qu'un individu de cette population ait le caractère A_i soit proportionnelle à p_i ($i = 1, \ldots, r$) lorsque cet individu a le caractère B_j ($j \geq 2$), et la probabilité qu'il ait le caractère A_i soit proportionnelle à p_i ($i = 2, \ldots, r$) lorsqu'il a en outre le caractère B_1. De même pour la répartition de B_j (à partir des nombres $q_1, q_2, \ldots, q_c$). On montre que la probabilité qu'un individu ait le caractère A_iB_j est

$$\frac{p_i q_j}{1 - p_1 q_1} \ \forall (i, j) \neq (1, 1),$$

sous les conditions

$$\sum_i p_i = 1, \qquad \sum_j q_j = 1.$$

On dira d'autre part que A_1 et B_1 ne sont pas liés si

$$\Pr[A_1B_1] = \Pr[A_1]\Pr[B_1].$$

Méthode expérimentale. — On fixe un nombre N (supposé grand) et l'on effectue une série de tirages au hasard dans la population complète jusqu'à obtention de N sujets n'ayant pas le caractère A_1B_1. Le nombre de sujets obtenus alors, possédant ce caractère, est aléatoire (soit X).

Tests d'hypothèses. — *a.* On fait l'hypothèse que A et B sont répartis indépendamment dans la population parente réduite. On ne considère que les N observations tirées de celle-ci. La fréquence théorique f_{ij} du

caractère A_iB_j est $Np_iq_j/(1-p_1q_1)$ (inconnue). On l'estime facilement par la méthode du maximum de vraisemblance :

$$f_{1j}=\frac{R_1C_j}{N-C_1} \qquad \text{pour } j=2, \ldots, c,$$

$$f_{i1}=\frac{R_iC_1}{N-R_1} \qquad \text{pour } i=2, \ldots, r,$$

$$f_{ij}=\frac{R_iC_j(N-R_1-C_1)}{(N-R_1)(N-C_1)} \qquad \text{pour } i \text{ et } j \text{ strictement supérieurs à } 1.$$

R_i désignant le nombre des sujets observés possédant le caractère A_i; C_j désignant le nombre des sujets observés possédant le caractère B_j.

Le test d'indépendance des caractères à l'intérieur de la population réduite peut se réaliser à partir de là au moyen du χ^2; notons qu'il y a $(r-1)(c-1)-1$ *ddl*.

b. On réalise un test de l'hypothèse d'indépendance de A_1 et B_1 en utilisant la valeur observée de X.

La variable aléatoire X suit, sous cette hypothèse une loi binomiale-négative de paramètres N et p_1q_1 (où $p_1=\Pr[A_1]$ et $q_1=\Pr[B_1]$).

Nous pouvons l'approcher :

1° Si E (X) est assez grand, par la loi normale de moyenne $Np_1q_1/(1-p_1q_1)$ et variance $Np_1q_1/(1-p_1q_1)^2$.

2° Si E (X) est petit (donc p_1q_1 est très petit puisque N est grand) par la loi de Poisson de paramètre $Np_1q_1/(1-p_1q_1)$, mais p_1 et q_1 sont inconnus et doivent être estimés; nous noterons $\hat{p}_1$ et $\hat{q}_1$ leurs estimations obtenues, à partir des N observations tirées de la population parente réduite, par la méthode du maximum de vraisemblance.

On aura

$$\hat{p}_1=\frac{R_1}{N-C_1}, \qquad \hat{q}_1=\frac{C_1}{N-R_1}.$$

A partir des propriétés générales des estimations obtenues par cette méthode ([1]) on obtient la distribution conjointe de $\hat{p}_1$ et $\hat{q}_1$ et de là, la loi de probabilité des fonctions de $\hat{p}_1$ et $\hat{q}_1$ qui nous intéressent, par le théorème de transformation des statistiques ([3]).

On démontre ainsi :

1° Si E (X) est grand la variable aléatoire

$$\frac{X-\dfrac{N\hat{p}_1\hat{q}_1}{1-\hat{p}_1\hat{q}_1}}{\sqrt{\dfrac{N\hat{p}_1\hat{q}_1}{(1-\hat{p}_1)(1-\hat{q}_1)(1-\hat{p}_1\hat{q}_1)}}}$$

est asymptotiquement normale réduite; d'où le test.

2° Si E (X) est petit, utilisant le principe d'induction fiduciaire [2], on est amené à baser le test sur le fait que la variable aléatoire X suit approximativement la loi suivante :

$$\Pr[X = x] = \frac{e^{\frac{1}{2}\nu^2 - m}}{x\,!}\left[(m - \nu^2)^x + \sum_{n=1}^{n=\frac{y}{2}} \frac{x\,!}{n\,!\,(x - 2n)\,!\,2^n}\,\nu^{2n}\,(m - \nu^2)^{x-2n}\right],$$

avec

$$y = \begin{cases} x & \text{si } x \text{ est pair,} \\ x - 1 & \text{si } x \text{ est impair.} \end{cases}$$

et

$$m = \frac{N\hat{p}_1\hat{q}_1}{1 - \hat{p}^1\hat{q}_1}, \qquad \nu^2 = \frac{N\hat{p}_1\hat{q}_1(\hat{p}_1 + \hat{q}_1 - 2\hat{p}_1\hat{q}_1)}{(1 - \hat{p}_1)(1 - \hat{q}_1)(1 - \hat{p}_1\hat{q}_1)^2}.$$

Remarque. — Il est très important de noter que les tests se rapportant à chacune des deux hypothèses étudiées sont indépendants, nous voulons dire par là que les hypothèses qui les concernent sont *entièrement différentes* et chacun peut ainsi être utilisé dans son domaine quel que soit le résultat de l'autre.

Signalons, pour terminer, la possibilité de généraliser de telles techniques au cas où l'on veut étudier deux ou plusieurs configurations de caractères simultanément extraites de la population parente complète, d'une part, et toujours le reste de cette population d'autre part.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) Dugué, *Traité de Statistique théorique et appliquée*, Masson, Paris, 1958, p. 146.

(2) Fisher, *Statistical Methods and Scientific inference*, Oliver and Boyd, 1959.

(3) Rao, *Advanced Statistical Methods in biometric research*, J. Wiley, 1952, p. 207.

MAGNÉTODYNAMIQUE DES GAZ. — *Possibilité d'un choc sans collision dans un schéma à deux fluides.* Note (*) de M. **Soubbaramayer**, présentée par M. Henri Villat.

Dans son étude des ondes de choc magnétodynamiques par une théorie continue à deux fluides, Morawetz [1] exclut pour des raisons de continuité la possibilité d'une solution de choc conduisant à un état aval subsonique. Nous voulons montrer ici qu'une telle solution peut exister, même en l'absence de toute dissipation, mais elle n'est pas continue et présente une discontinuité interne : c'est l'extension au schéma à deux fluides du phénomène de sous-choc déjà trouvé par P. Germain [2] dans le schéma à un fluide. La technique consiste à introduire une viscosité et la faire ensuite tendre vers zéro.

Considérons l'exemple simple d'un écoulement unidimensionnel et stationnaire. La viscosité des ions est supposée la seule dissipation présente. La séparation des charges agit sur le champ électrique mais son influence sur le champ dynamique et thermodynamique est négligée. Les équations complètes s'obtiennent alors en écrivant séparément pour les ions et pour les électrons les bilans de masse, de quantité de mouvement et d'énergie. Il faut y joindre les équations de Maxwell et une loi d'état pour chaque type de particule (par exemple loi du gaz parfait). On peut réduire ce système et se rapporter au mouvement global en posant

$$\vec{v} = \frac{m_i \vec{v}_i + m_e \vec{v}_e}{m_i + m_e}; \quad p = p_i + p_e; \quad \rho = nm; \quad m = m_i + m_e; \quad \vec{\delta} = \vec{v}_i - \vec{v}_e; \quad \varepsilon = \frac{m_e}{m_i}.$$

Les indices i et e correspondent respectivement aux ions et électrons. En l'absence d'une composante tangentielle du champ magnétique on peut montrer que les différents vecteurs ont les dispositions suivantes :

$$\vec{v}[u(x), 0, 0]; \quad \vec{\delta}[0, \delta(x), 0]; \quad \vec{E}[E_1(x), E_2, 0]; \quad \vec{B}[0, 0, B(x)].$$

Les équations s'écrivent alors

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} &\rho u = M, \\ &\rho u^2 + p + \frac{B^2}{2\mu} - \eta \frac{du}{dx} = P, \\ &\frac{\varepsilon}{(1+\varepsilon)^2} \rho u \frac{d\delta}{dx} = \frac{e}{m} \rho (E_2 - uB) \qquad \left(\gamma = \frac{5}{3}\right), \\ &\frac{dB}{dx} = -\mu \frac{e}{m} \rho \delta, \\ &\frac{5}{2} pu + \frac{1}{2} \rho u^3 + \frac{1}{2} \rho u \frac{\varepsilon}{(1+\varepsilon)^2} \delta^2 + \frac{E_2 B}{\mu} - \eta u \frac{du}{dx} = \frac{C}{2}, \end{aligned} \right.$$

M, P, C sont des constantes d'intégration. [$-e$] est la charge électrique de l'électron. Posons

$$\rho = \frac{M^2}{P} \bar{\rho}; \quad u = \frac{P}{M} \bar{u}; \quad p = P \bar{p}; \quad B = \sqrt{2\mu P}\, \bar{B}; \quad E_2 = \frac{P\sqrt{2\mu P}}{M} \bar{E}_2; \quad C = \frac{P^2}{M} \bar{C};$$

$$\delta = \frac{P}{M} \frac{1+\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}} \sqrt{2}\, \bar{\delta}; \quad X = \sqrt{\frac{P}{\mu M^2}} \frac{m}{e} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{1+\varepsilon} \bar{X}; \quad \eta = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{P}{\mu}} \frac{m}{e} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{1+\varepsilon} \bar{\eta}.$$

Par la suite nous n'utiliserons que les grandeurs adimensionnelles mais pour simplifier l'écriture nous supprimerons les traits au-dessus des variables Le système (1) se réduit alors à

$$(2)\qquad \begin{cases} \eta \dfrac{du}{dx} = 4u - 5(1 - B^2) + \dfrac{C - 4E_2B - 2\delta^2}{u}, \\ \dfrac{dB}{dx} = -\dfrac{\delta}{u}, \\ \dfrac{d\delta}{dx} = \dfrac{E_2}{u} - B. \end{cases}$$

Les points singuliers de ce système sont les mêmes que ceux du schéma à un fluide ([3]). Pour des valeurs convenables de E_2 et C on peut avoir deux points singuliers S_1 et S_2 dont l'un S_2 est subsonique. Dans ce cas l'étude de leur nature par le procédé classique de linéarisation montre qu'en amont S_1 ($X = -\infty$) on a deux valeurs propres positives et une négative et en aval S_2 ($X = +\infty$) on a deux valeurs propres négatives et une positive. Sans entreprendre ici l'étude mathématique de l'existence et de l'unicité de la solution, signalons que, pour η non nul, des calculs numériques ont été traités avec l'aide d'une machine et ces calculs montrent qu'on a une solution continue passant par S_1 pour $X = -\infty$ et par S_2 pour $X = +\infty$. Les résultats de ces calculs sont représentés sur la figure 1. Quand η devient très faible l'effet de la viscosité se concentre dans une zone étroite située entièrement à l'intérieur du choc et où la transition de vitesse est très rapide. A la limite pour $\eta = 0$ cette zone dégénère en discontinuité (sous-choc) et l'on peut dans ce cas établir aisément les propriétés suivantes :

1° Le système différentiel (2) pour $\eta = 0$ a une intégrale première

$$(3)\qquad (1 - u - B^2)\, u^{\frac{5}{3}} = \text{Cte}.$$

Le premier membre est une expression adimensionnelle de l'entropie.

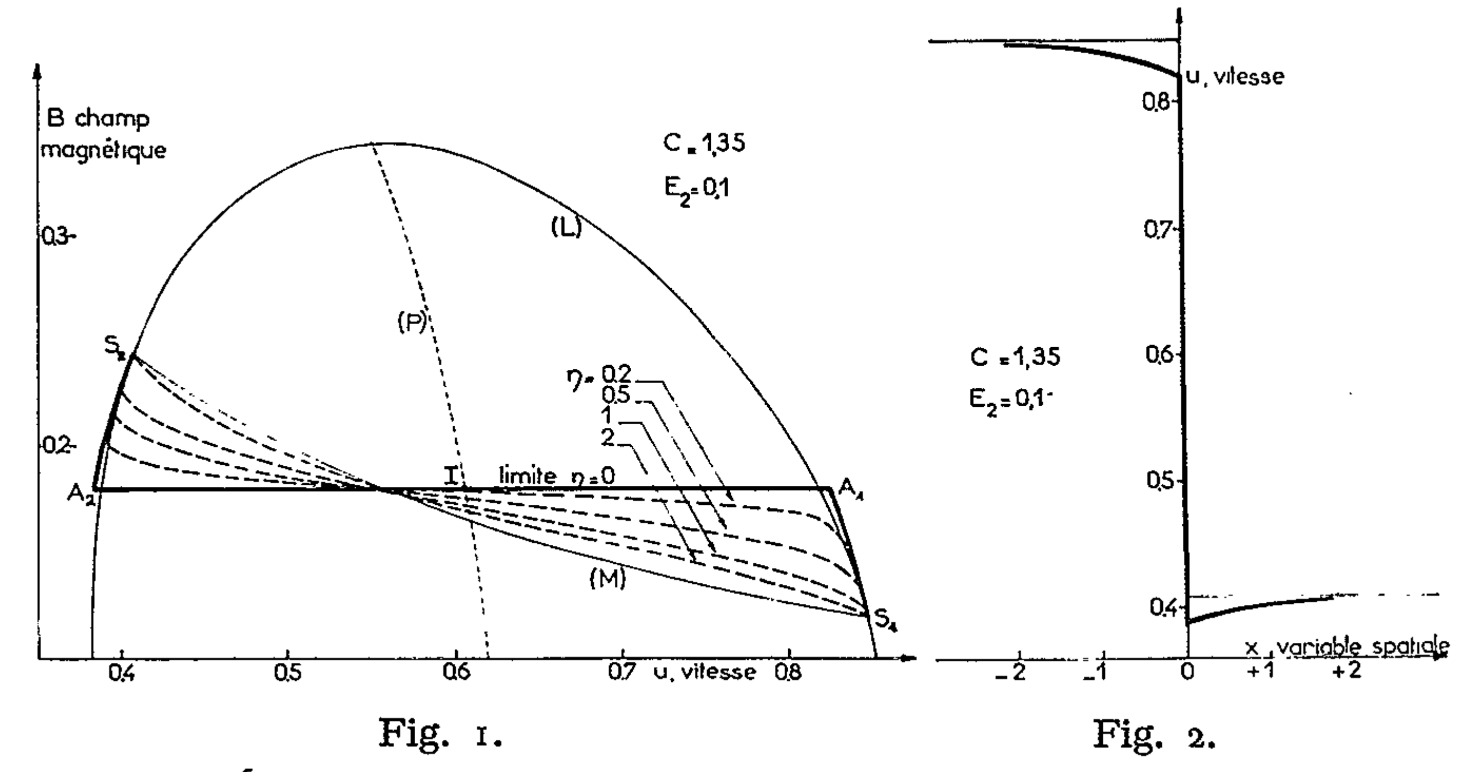


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Évolution du profil de choc quand la viscosité tend vers zéro.
Fig. 2. — Profil de la vitesse en fonction de la variable spatiale dans un choc sans collision.

2° Le choc sans collision est une courbe discontinue tracée sur la surface

$$(\Gamma)\quad 4u^2 - 5u(1 - B^2) + C - 4E_2B - 2\delta^2 = 0$$

et le sous-choc permet de passer brusquement de la nappe supersonique à la nappe subsonique de (Γ). Dans ce passage B et δ sont constants. Si B_0 et δ_0 désignent leurs valeurs, les vitesses en amont u_{A_1} et en aval u_{A_2} du sous-choc sont liées par la relation

$$(4)\qquad 4(u_{A_1} + u_{A_2}) - 5(1 - B_0^2) = 0.$$

Ces deux remarques permettent de construire complètement la courbe de choc sans collision dans l'espace (u, B, δ). Sur la figure 1 nous avons tracé la projection de cette courbe sur le plan (u, B). Il s'agit de la courbe $S_1 A_1 A_2 S_2$ dont les deux branches $S_1 A_1$ et $S_2 A_2$ sont deux isentropiques d'équations respectives

$$u^{\frac{5}{3}}(1 - u - B^2) = u_1^{\frac{3}{5}}(1 - u_1 - B_1^2) \qquad (u_1,\ B_1,\ \text{coordonnées de } S_1),$$
$$u^{\frac{5}{3}}(1 - u - B^2) = u_2^{\frac{5}{3}}(1 - u_2 - B_2^2) \qquad (u_2,\ B_2,\ \text{coordonnées de } S_2).$$

et dont la discontinuité $A_1 A_2$ est déterminée telle que le milieu I du segment $A_1 A_2$ soit sur la parabole (P) d'équation $u = (5/8)(1 - B^2)$.

Il faut noter que les isentropiques $S_1 A_1$ et $S_2 A_2$ sont tangentes à (L) en S_1 et S_2 et qu'elles sont toutes les deux extérieures à (L).

La connaissance de l'évolution des grandeurs en fonction de la variable spatiale X nécessite cependant l'intégration complète du système (2) avec $\eta = 0$. La figure 2 représente un exemple numérique de l'évolution de la vitesse dans un choc sans collision.

La généralisation de ces résultats au cas où la dissipation électrique est non nulle sera traitée dans un prochain travail.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) C. S. MORAWETZ, *N. Y. O.*, 8677, 1959.

(2) P. GERMAIN, *Publ. O. N. E. R. A.*, n° 97, 1959.

(3) SOUBBARAMAYER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2135.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur un mode particulier d'usure du carbure de tungstène fritté.* Note (*) de MM. **Robert Courtel** et **Jean Guyonnet**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

On a examiné diverses pièces en carbure de tungstène fritté, ayant fourni un service prolongé dans des conditions sévères de frottement de glissement ou de roulement (outils de forage, galets de tréfilage); on a observé un réseau de craquelures superficielles couvrant les régions soumises à l'effort mécanique le plus intense. Ce phénomène, qui constitue un stade avancé de l'usure des pièces, est, dans les cas observés, attribuable à l'effet combiné de la fatigue thermique et de la pression. L'usure des canons, des céramiques, offre des exemples analogues. Le mécanisme en cause dans le cas des carbures frittés paraît lié à leur structure particulière.

En examinant diverses pièces en carbure de tungstène fritté, après qu'elles aient fourni un service prolongé dans des conditions sévères de frottement de glissement ou de roulement, on peut souvent observer un réseau régulier de craquelures superficielles (*fig.* 1) couvrant les régions soumises au frottement direct.

Le premier cas étudié a été celui d'outils de forage comportant, sur la superficie utile du trépan, des pastilles en carbure du tungstène à 6 % de cobalt. Dans les procédés de forage à vitesse de rotation élevée, (pour une vitesse linéaire atteignant 12 m/s à la périphérie), on a observé divers stades de la formation de cette mosaïque (ou faïençage); elle peut commencer par un faisceau à peu près parallèle de fissures, disposées transversalement (perpendiculairement à la direction de frottement de la roche); celui-ci est alors morcelé progressivement par des fissures disposées longitudinalement, pour aboutir à un réseau polygonal plus ou moins régulier; l'espacement de ces lignes est toujours de l'ordre de 1/10 à 3/10 de millimètre.

Une coupe de la pastille perpendiculairement à la surface montre que ces craquelures superficielles sont les amorces de fissures pouvant courir à une profondeur comparable à leur espacement mutuel (de l'ordre de 1/10 de millimètre) pour constituer un réseau de destruction complète des couches superficielles du matériau (*fig.* 2).

Les mêmes caractères généraux ont été observés dans le cas d'un galet guide de tréfilage constitué d'un matériau à 15 % de cobalt comprenant, outre le WC, du TaC et du TiC. En service, chaque point de sa surface se trouvait être en contact 210 fois par seconde avec le fil à une température de 900°, tandis qu'on pouvait estimer à 400 à 500°C la température minimale atteinte dans les instants séparant ces « températures éclair ». Les dégats après 10^6 cycles environ étaient comparables à ceux que représente la figure 1; toutefois, les craquelures étaient plus larges en surface, leur réseau moins régulier, et, surtout, les fissures sous-jacentes moins continues dans leur tracé, comme on peut le voir sur le cliché à fort grossissement (*fig.* 3); la maille du réseau superficiel était encore du même ordre.

Dans le cas de l'outil de forage, on sait que les élévations de température superficielles peuvent être considérables dans les zones frottantes qui sont alternativement en contact avec la roche et avec la boue de forage.

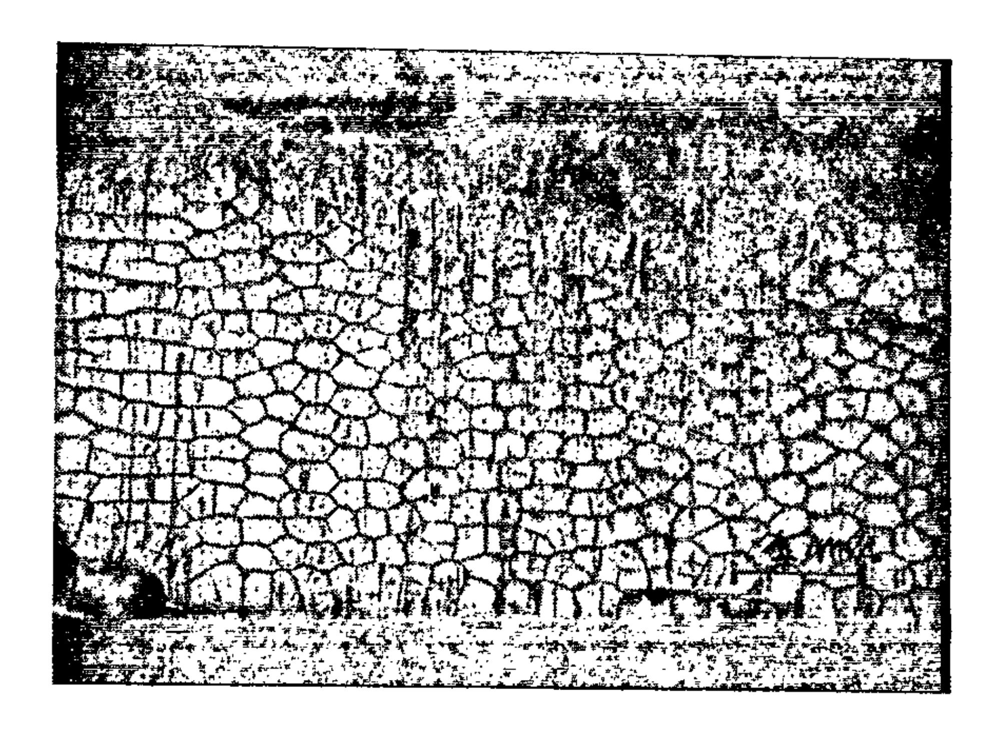


Fig. 1. — Aspect de la mosaïque, vue en plan (G × 9).

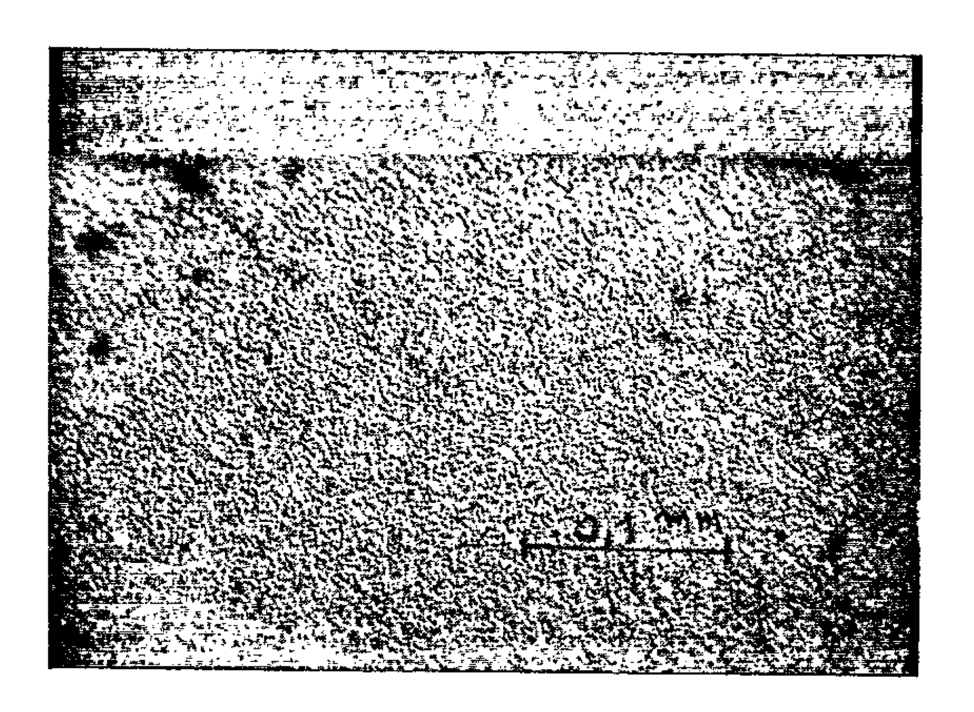


Fig. 2. — Coupe perpendiculaire à la surface de travail (G × 150).

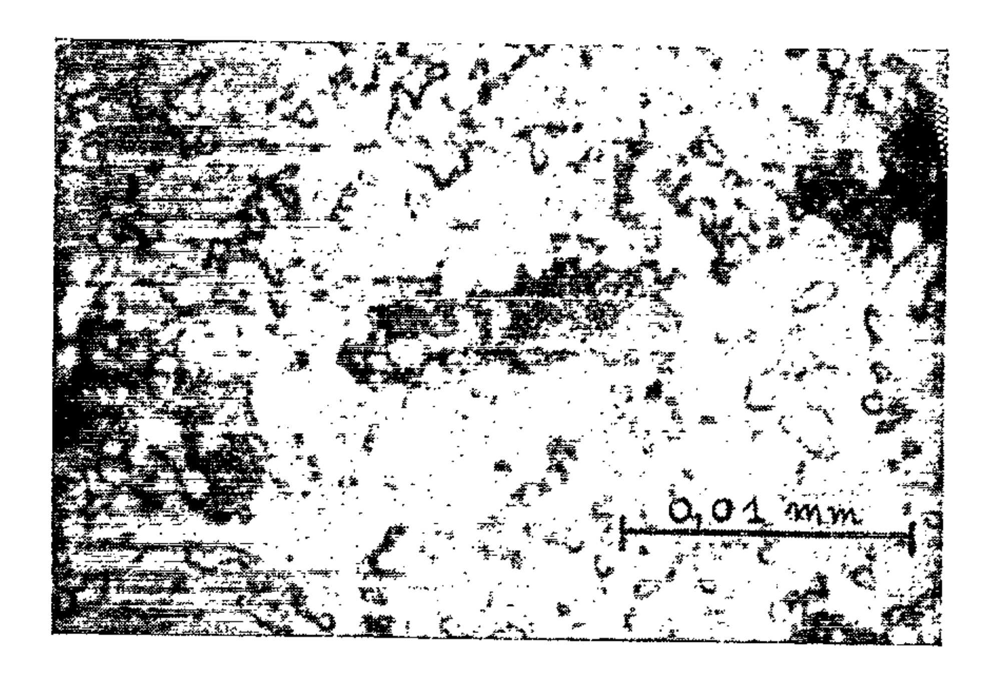


Fig. 3. — Détail d'une fracture (coupe) (G × 2200).

Dans le cas du galet la tension du fil crée des contraintes mécaniques importantes qui se superposent aux contraintes d'origine thermique.

Dans les deux cas que nous venons de citer, il y a donc association de deux causes : fatigue mécanique et fatigue thermique.

L'hypothèse que la fatigue thermique serait seule responsable du phénomène ne paraît pas à retenir en première analyse : des expériences conduites en provoquant le chauffage et le refroidissement cyclique d'une pastille sans action mécanique concomitante ont mené chaque fois à des systèmes de fractures issus de points définis (points faibles) de la pastille.

Nous pensons qu'on peut proposer un mécanisme basé essentiellement sur la fatigue thermique, associée à l'action simultanée d'une pression élevée : cette dernière aurait pour conséquence l'extrusion progressive des parties les plus fusibles (liant cobalt) par lignes parallèles au front de progression de l'onde mécanique et thermique.

Il est intéressant de comparer ces observations avec celles qui ont été faites, notamment à la Direction des Études de Fabrication d'Armement dans le cas de l'usure des canons (1) et tout récemment à l'Institut Batelle dans le cas du frottement de céramiques (2).

La similitude d'aspect est frappante et la maille de la mosaïque est toujours du même ordre de grandeur. Dans tous ces cas, ces effets sont attribués à la fatigue thermique, mais il ne semble pas qu'un mécanisme tel que celui que nous proposons ait été invoqué. L'étude des caractéristiques du phénomène en fonction de la structure propre des matériaux devrait permettre de progresser dans son explication, et par là de se trouver en mesure d'en prévenir l'apparition, qui traduit un stade avancé de l'usure superficielle.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) *Cours de Matériel d'Artillerie à l'École Nationale Supérieure de l'Armement*, par l'Ingénieur militaire en chef Rivals, II, 1954, p. 19.

(2) L. B. Sibley et C. M. Allen, *W. E. A. R.*, 5, n° 4, 1962, p. 321.

(*Centre Technique d'Analyse des Surfaces de Frottement, C. N. R. S., Bellevue.*)

AÉRONAUTIQUE. — *Sur le coefficient d'amplification de la portance des machines à effet de sol au point fixe.* Note (*) de MM. **André L. Jaumotte** et **André Kiedrzynski**, transmise par M. Frans van den Dungen.

Les auteurs considèrent le vol statique de machines à effet de sol à jet périphérique simple. Après avoir montré par l'analyse dimensionnelle que le coefficient d'amplification est fonction uniquement de l'altitude relative, ils comparent l'amplification mesurée expérimentalement sur maquette à l'amplification calculée par les théories des jets mince et épais. Ils concluent que la théorie du jet épais peut être utilisée avec un rendement d'amplification constant. Les essais montrent en outre que la courbe du coefficient d'amplification en fonction de l'altitude relative est un hyperbole.

Nous considérons des machines à effet de sol à jet périphérique simple, géométriquement semblables, en vol au point fixe. Les dimensions d'une machine de la famille sont définies par un paramètre géométrique. Nous choisissons le diamètre équivalent D_e, c'est-à-dire le diamètre d'une plate-forme circulaire ayant le même rapport de la surface de base S à la longueur du jet périphérique l. On a $D_e = 4\,S/l$.

Analyse dimensionnelle. — La hauteur de vol (h) est fonction des dimensions (D_e), de la charge ou portance (F_z), de la masse spécifique du fluide formant le jet (ρ) et de la vitesse moyenne de ce jet (v). On écrit $h = f(D_e, F_z, \rho, v)$. En variables réduites, on aura $h/D_e = f(F_z/\rho\, D_e^2\, v^2)$, soit l'altitude réduite en fonction de la portance réduite. Au dénominateur de la portance réduite, on peut remplacer la quantité $\rho\, D_e^2\, v^2$ par le débit de quantité de mouvement du jet périphérique qui lui est proportionnel. Le rapport ainsi obtenu est appelé coefficient d'amplification de la portance et désigné par A. On a alors comme expression de la loi de similitude $A = f(h/D_e)$. En conclusion de l'analyse dimensionnelle *pour une famille de machines à effet de sol, le coefficient d'amplification de la portance est uniquement fonction de l'altitude relative.* C'est une caractéristique intrinsèque de la machine, indépendante du groupe moteur-ventilateur.

Analyse théorique. — Elle est basée sur les hypothèses suivantes : la pression est constante dans tout le volume du coussin d'air sous la surface de base; la vitesse des particules fluides du jet est constante dans leur trajectoire; cette trajectoire est un arc de cercle (conséquence des deux premières hypothèses) tangent à la fente à sa sortie et tangent au sol.

En admettant que le jet est mince (vitesse uniforme), on trouve par application du théorème des quantités de mouvement le coefficient d'amplification théorique A_{th} : $A_{th} = (D_e/4\,h)\,(1 + \sin\theta) + \cos\theta$, où θ est l'angle de sortie de la fente avec la verticale.

La théorie du jet épais ([1]) part des hypothèses énoncées ci-dessus en ajoutant que la pression d'arrêt dans le jet est constante et en supposant que le jet est tangent au bord extérieur de la fente (*fig.* 1). On trouve avec

les notations de la figure :

$$\frac{r}{e}=\frac{h}{e(1+\sin\theta)}-\frac{1}{1+\sin\theta} \qquad \text{et} \qquad A_{th}=\frac{D_e}{8\,ef_r}+\cos\theta \text{ avec } f_r=\frac{1+\dfrac{r}{e}}{2+\dfrac{e}{r}}.$$

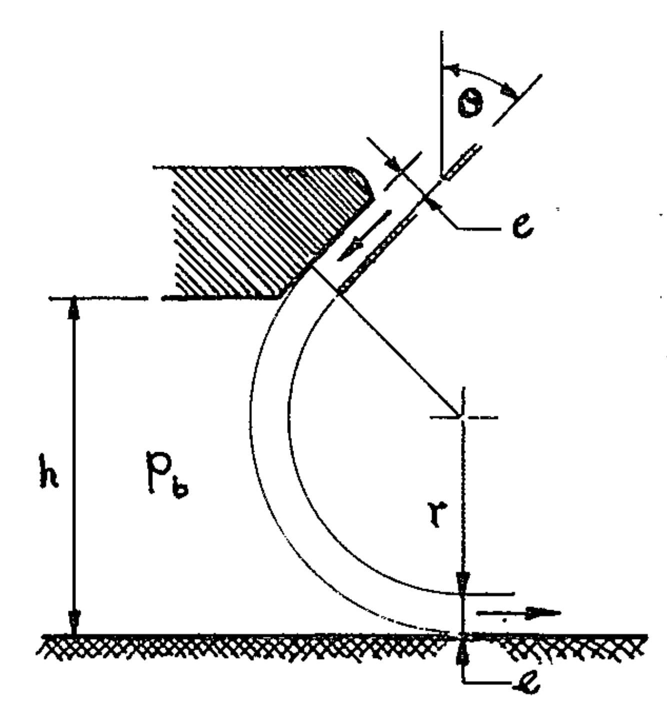


Fig. 1.

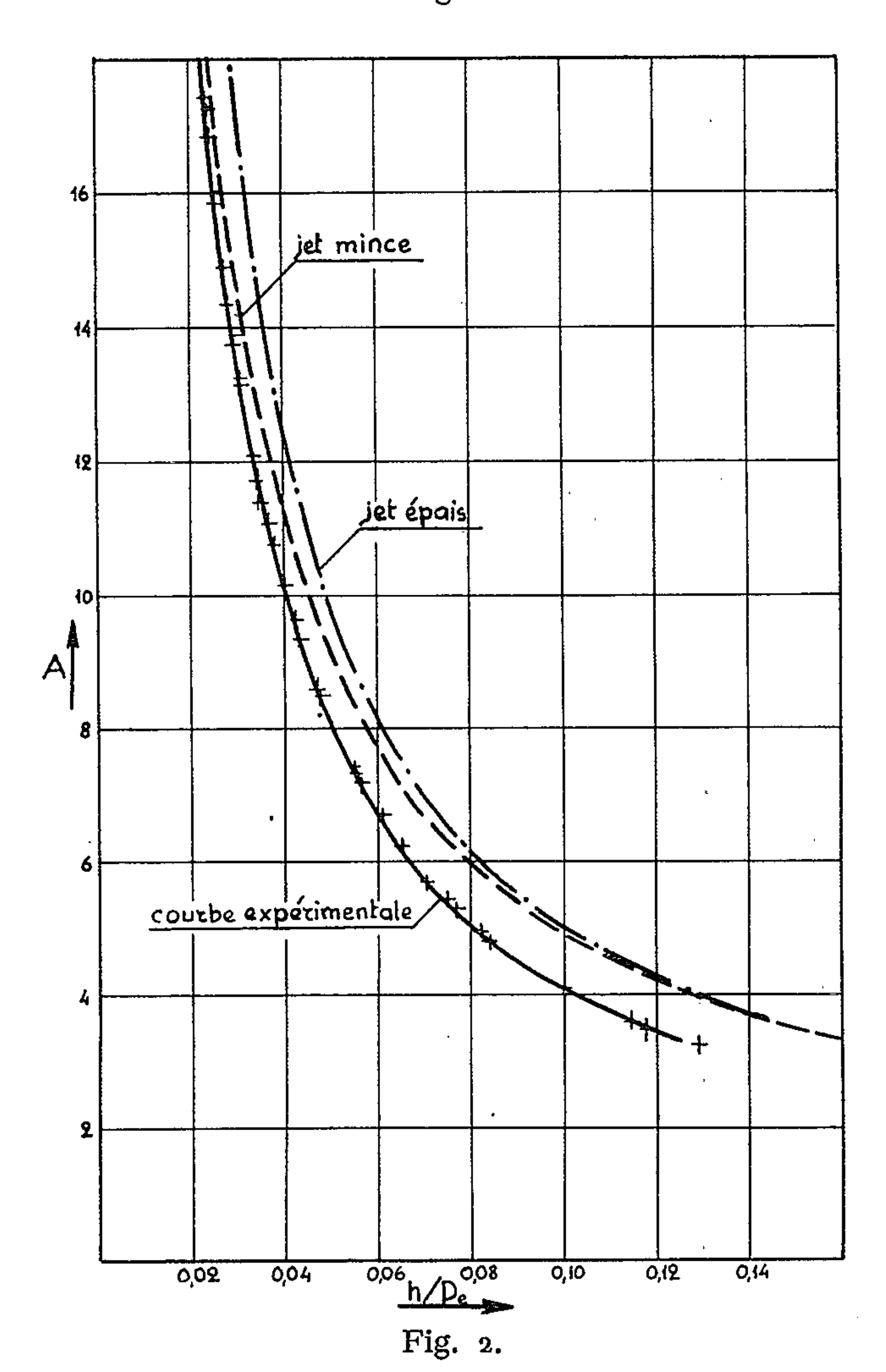


Fig. 2.

Résultats expérimentaux. — Les essais ont porté sur une maquette formée d'un carré (250 × 250 mm) terminé par deux demi-cercles (de rayon 125 mm) avec une fente de 4 mm inclinée à 45°. La figure 2 donne la comparaison entre le coefficient d'amplification obtenu par la théorie (jet mince et jet épais) et le coefficient déterminé à partir de la mesure de la charge et du débit de quantité de mouvement du jet calculé avec sa vitesse moyenne. Pour chaque point de mesures, il a été vérifié que le couple des valeurs (A, h/D_e) ne dépendait pas de la vitesse du jet.

La courbe expérimentale est une hyperbole et répond donc à l'équation $Ah/D_e = C$.

La constante C constitue un *coefficient de qualité au point fixe*. Pour la plate-forme objet de nos mesures C = 0,41.

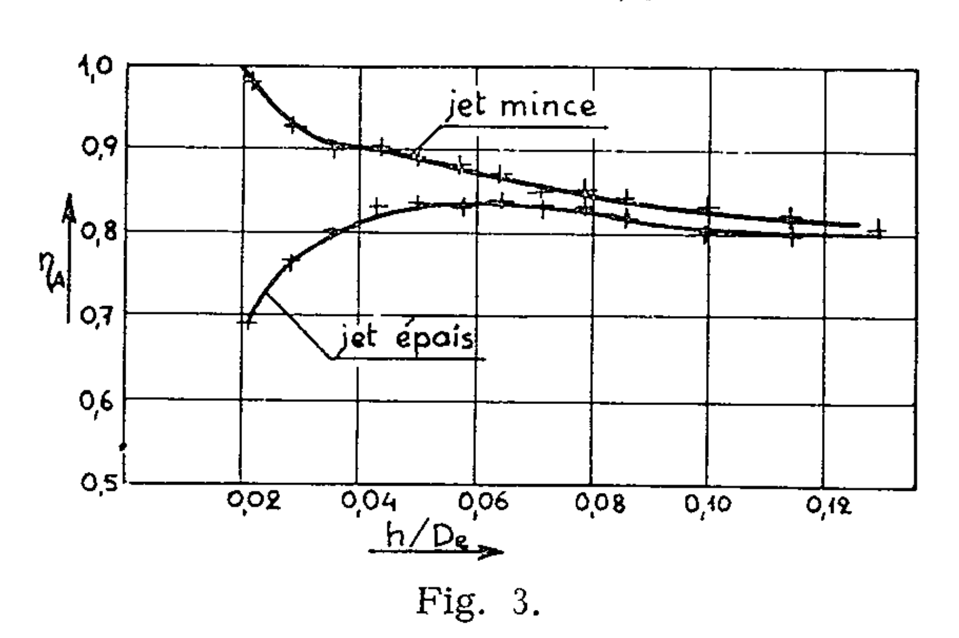


Fig. 3.

Rendement d'amplification. — On peut définir un rendement d'amplification η_A en comparant l'amplification réelle A et l'amplification théorique A_{th}. La figure 3 donne ce rendement pour les deux théories (jet mince et jet épais). La théorie du jet épais est satisfaisante et peut être utilisée avec un rendement d'amplification quasi constant dès que le rapport de l'altitude à l'épaisseur du jet dépasse 3.

En conclusion, quatre points ont été mis en évidence : *l'analyse dimensionnelle confirmée par les essais a montré que le coefficient d'amplification de la portance est fonction uniquement de l'altitude relative; la courbe du coefficient d'amplification en fonction de l'altitude relative est une hyperbole; la valeur de la constante* Ah/D_e *peut être prise comme coefficient de qualité au point fixe; la théorie du jet épais peut être utilisée avec un rendement d'amplification constant.*

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) P. R. Crewe et W. J. Eddington, *Quart. Trans. Royal Inst. Naval Architects*, juillet 1960.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Une condition de stabilité du mouvement.* Note (*) de M. **Michel Cotsaftis**, présentée par M. Francis Perrin.

On propose un critère donnant les conditions nécessaires et suffisantes de stabilité à l'approximation linéaire d'un mouvement quelconque donné par ses équations mécaniques. L'équilibre apparaît comme un cas particulier et l'on retrouve le théorème de Lagrange-Lyapounov quand il y a une fonction de forces.

Le critère proposé s'applique en principe à la stabilité des solutions d'une équation linéaire sur les éléments d'un espace vectoriel, fonctions du temps, lorsque cette équation est différentielle par rapport au temps. Nous nous limiterons dans ce qui suit au cas particulier de la stabilité du mouvement d'un système mécanique ou d'un champ, dont l'équation non perturbée est du deuxième ordre en t :

L'équation des petits mouvements s'écrit de façon générale :

$$H\xi \equiv \ddot{\xi} + 2J\dot{\xi} + U\xi = 0,$$

où $\dot{\xi} = \partial\xi/\partial t$, ξ étant la perturbation. Dans le cas où l'équation dérive d'un lagrangien, celui-ci s'écrit, pour des perturbations ξ réelles ou complexes :

$$L = \frac{1}{2}(\dot{\xi}, \dot{\xi}) + (\dot{\xi}, J\xi) - \frac{1}{2}(\xi, U\xi),$$

où J est alors un opérateur réel linéaire antisymétrique et U un opérateur réel linéaire symétrique.

L'opération (ξ, η) désigne un produit scalaire sur les composantes des vecteurs, c'est-à-dire soit la somme $\sum_\alpha \xi_\alpha^* \eta_\alpha$, soit l'intégrale $\int \xi_\eta^* \, dx$ dans le cas d'un champ.

L'équation $H\xi = 0$ peut avoir des solutions stables ou instables au sens de Lyapounov. Le mouvement non perturbé (ou l'équilibre) sera dit stable si toutes les solutions de cette équation sont stables (stabilité linéaire inconditionnelle).

On considère maintenant une classe $\mathfrak{S}$ de fonctions $\xi(t)$ analogues aux solutions stables. La classe $\mathfrak{S}$ est définie de façon à avoir les propriétés suivantes :

— Pour qu'une solution de l'équation des petits mouvements soit stable, il faut et il suffit qu'elle appartienne à $\mathfrak{S}$.

— La classe $\mathfrak{S}$ est assez large pour permettre sans en sortir une variation arbitraire sur un intervalle fini de t, ou du moins une variation aussi voisine qu'on veut d'une variation arbitraire.

Pour ξ et $\eta \in \mathcal{S}$, on définit l'expression suivante :

$$\langle \xi, \eta \rangle = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} (\xi, \eta)\, dt$$

et, pour $\xi \in \mathcal{S}$ on définit également la fonctionnelle

$$\Lambda = \frac{\langle \xi, H\xi \rangle}{\langle \xi, \xi \rangle}, \qquad \text{où} \quad \langle \xi, H\xi \rangle = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} (\xi, H\xi)\, dt$$

quand l'équation $H\xi = 0$ se déduit d'un lagrangien L, on a

$$\langle \xi, H\xi \rangle = -\lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} L\, dt.$$

La condition de stabilité est alors que les valeurs de Λ stationnaires vis-à-vis des variations de $\xi \in \mathcal{S}$ soient toutes positives ou nulles, soit que

$$\text{Min. Extr. } \Lambda \geq 0 \qquad \text{pour} \quad \xi \in \mathcal{S}.$$

Les nombres Extr. Λ ont une interprétation physique simple. Ce sont les constantes de couplage d'oscillateurs linéaires rajoutés au système des perturbations pour le « surstabiliser ». Quand $\lambda = -\infty$, le système est surstable. Quand λ croît de $-\infty$ à $+\infty$ il existe des nombres critiques, qui sont justement les nombres trouvés, à la traversée desquels apparaît ou disparaît une instabilité. Quand les nombres sont tous positifs, le système est stable, il n'y a que des forces de rappel. Le mouvement apparaît comme une généralisation exacte de l'équilibre; la stabilité est la conséquence du fait que le système est dans un état « lié », les nombres trouvés mesurent la valeur des constantes de rappel.

Dans le cas particulier de la stabilité d'un équilibre, on peut prendre pour $\mathcal{S}$ la classe des fonctions $\xi = e^{i\omega t} f$ et de leurs combinaisons linéaires. Quand il y a fonction de forces on est ramené à

$$L = \frac{1}{2}\omega^2 (f, f) - \frac{1}{2}(f, Uf).$$

L'application du critère donne

$$\text{Min.} \frac{(f, Uf)}{(f, f)} \geq 0,$$

qui est l'expression du théorème de Lagrange-Lyapounov.

Citons également comme applications du critère précédent la condition de stabilité du mouvement d'un plasma décrit à l'approximation M. H. D. :

$$\text{Min. Extr. } \frac{\langle -L \rangle}{\langle \xi, \xi \rangle} \geq 0,$$

où L est la variation seconde de $\mathcal{L} = \int [\rho\,(v^2/2) - (p/\gamma - 1) - B^2/2)]\,dx$, qui redonne la condition de Bernstein et al. (1) dans le cas de l'équilibre, et la nouvelle condition pour un plasma décrit par l'équation de Vlasov :

$$\text{Min. Extr.}\frac{\langle -L_2 \rangle}{\langle \xi, \xi \rangle} \geqq 0,$$

L_2 étant la variation seconde du Lagrangien donné par Low (2).

(*) Séance du 17 septembre 1962.

(1) I. B. Bernstein, E. A. Frieman, M. D. Krustral et R. M. Kulsud, *Proc. Roy. Soc.*, A, 244, 1958, p. 17.

(2) F. E. Low, *Proc. Roy. Soc.*, A, 248, 1953, p. 282.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Singularités des champs électriques ionisés.* Note (*) de M. **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

L'intégration de l'équation des champs ionisés fait apparaître des singularités qui traduisent un « pincement » ou au contraire un « creusement » de la charge spatiale, accompagnés de profondes déformations du champ. Ces résultats, en opposition complète avec les « solutions approchées » admises jusqu'ici, montrent toute l'importance physique des équations non linéaires.

L'équation d'un champ électrostatique affecté d'un courant permanent d'ions unipolaires est

$$(a) \qquad (\Delta V)^2 + (\text{grad}\,\Delta V)(\text{grad}\,V) + v\Delta(\Delta V) = 0,$$

où V désigne le potentiel et v l'énergie thermique d'un ion en électrons-volts. Comme $V \gg v$, on néglige d'habitude le terme de diffusion $v\Delta(\Delta V)$ et il reste l'équation

$$(b) \qquad (\Delta V)^2 + (\text{grad}\,\Delta V)(\text{grad}\,V) = 0.$$

On n'en connaît d'intégrales exactes que dans trois cas de haute symétrie (fil-cylindre, etc.). Pour d'autres dispositions (fil-plan, etc.) tous les auteurs font des suppositions mathématiquement insoutenables (les équipotentielles ne sont pas déformées par l'ionisation, etc.). J'ai montré que ces suppositions équivalent à l'introduction dans le champ de sources parasites de courant, dont le débit total est comparable au courant réel. Les calculs effectués sur de telles bases n'ont pas de sens physique, et les concordances expérimentales relevées sur les caractéristiques tension-courant résultent d'une compensation d'erreurs.

Grâce à l'homogénéité de (b), j'ai pu l'intégrer dans des cas nouveaux, lorsque V est de la forme

(c) $\quad e^{x} f(y)$ en coordonnées cartésiennes

ou

(d) $\quad r^{n} f(\theta)$ en polaires

ou

(e) $\quad e^{z} f(r)$ en cylindriques.

(b) est alors remplacée par une équation différentielle intégrable numériquement et dont les propriétés sont accessibles à l'Analyse. (c) donne le champ ionisé entre deux plaques parallèles; (d) celui dans un dièdre conducteur ou autour d'un col. Si $1 < n < 2$, (d) donne également le champ dans des polygones curvilignes centrés par une source d'ions, voisins d'un cercle si $n \to 1$, de polygones rectilignes si $n \sim 1{,}5$, astériformes si $n \to 2$.

Le fait essentiel est l'existence de lignes de force singulières. Pour les champs plans, on a :

1° les « arêtes de poisson » ou « barbes de plume », où la densité de charge ρ est infinie;

2° les « gorges », où ρ est finie, souvent nulle, mais où ses dérivées transversales sont infinies.

Les arêtes sont des sources linéaires de courant, comme l'axe Ox pour $V = a x + b y^{3/2}$ (*fig.* 1). Elles partent de saillants des électrodes émettrices et pénètrent dans des rentrants des réceptrices, les autres lignes de

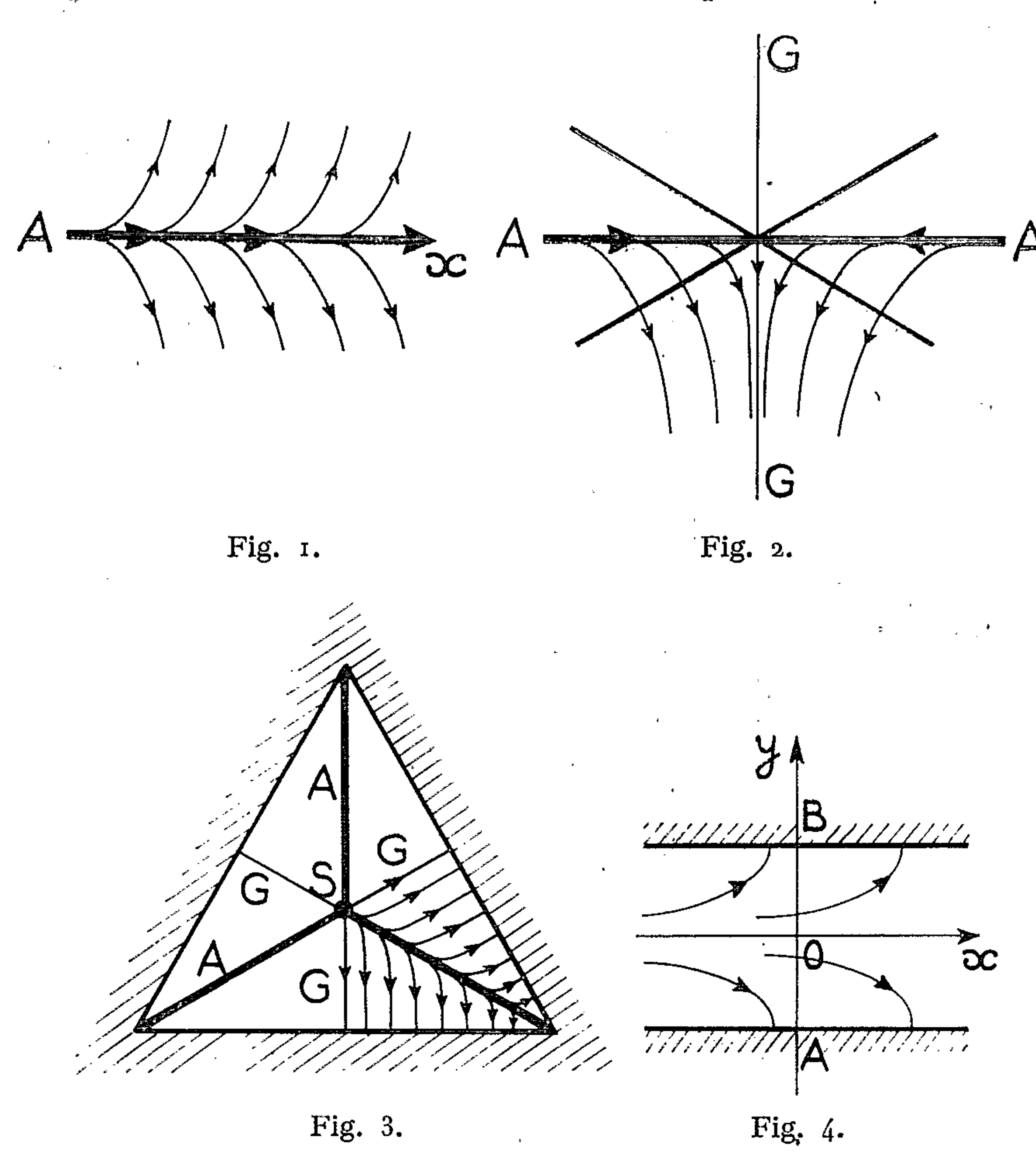


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

force s'en détachant tangentiellement. En un col aboutissent deux arêtes et deux gorges formant quatre angles droits, mais les équipotentielles ne sont plus rectangulaires, leur angle aigu contient les arêtes et se ferme quand l'ionisation croît (*fig.* 2). ρ n'est pas nulle dans les gorges, mais le devient si le col est d'ordre supérieur (trois équipotentielles ou plus). Dans un polygone centré par une source d'ions, il y a autant d'arêtes radiales que de sommets (*fig.* 3). Tous ces résultats sont conformes à un principe de décroissance, déduit de (b), selon lequel ρ (positive) ne peut que décroître le long d'une ligne de force dans le sens du champ.

Certaines gorges peuvent devenir des arêtes quand l'ionisation croît. Ainsi, entre deux plaques parallèles (*fig.* 4) recevant un champ ionisé

venu de gauche [$V = e^{-x} f(y)$], ρ (> 0) est de forme $e^{-x} g(y)$ et $g(y)$ évolue selon le degré d'ionisation (*fig.* 5). S'il est très faible, on a deux quarts de sinusoïde; s'il croît, il se forme des bosses près des plaques et la gorge se rétrécit, ρ y restant nulle. Puis, quand la gorge est devenue infiniment étroite, elle est remplacée par une arête dont la base va s'élargissant quand l'ionisation croît encore. Des phénomènes analogues sont constatés sur un dièdre conducteur recevant un courant.

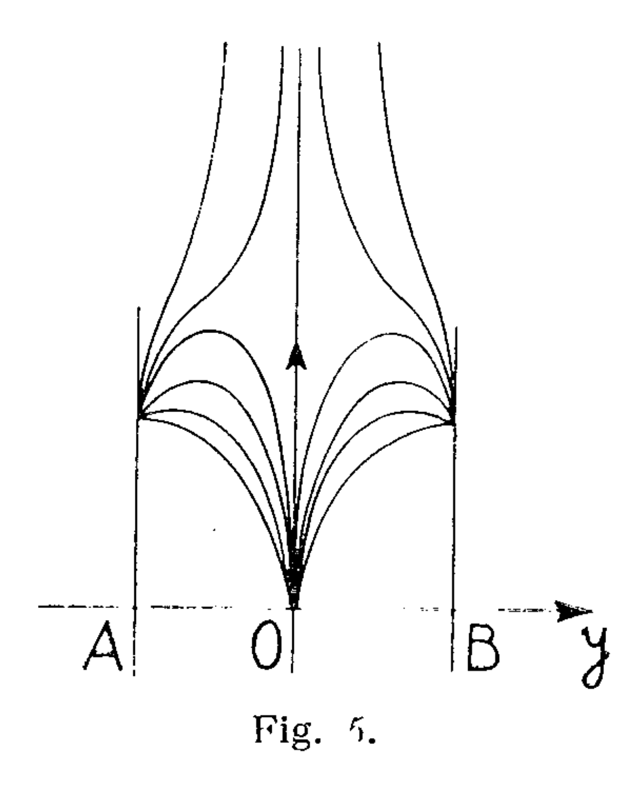


Fig. 5.

Au voisinage d'une arête, ρ est de l'ordre de $h^{-1/2}$, h étant la distance à l'arête; près d'une gorge, l'exposant est positif, égal à 1 pour les plaques parallèles, à $(n - 2/n)$ pour un dièdre, où $V = r^n f(\theta)$; $f(\theta)$ s'annulant sur les faces.

L'expérience confirme l'existence des arêtes et des gorges. La densité de courant mesurée près du plan de symétrie d'un dièdre conducteur est toujours très petite ou très grande par rapport à celle sur le reste des faces, des transitions brusques ayant lieu quand on fait varier le niveau d'ionisation.

La présence d'infinis dans les intégrales de (b), ainsi que de sources de courant dans l'espace, est physiquement inacceptable. Mathématiquement, on peut montrer que (b), avec les conditions aux limites habituelles, est un problème « mal posé », impossible en général. Il est donc illégitime de négliger le terme de diffusion, comme nous le verrons dans un prochain travail. Ce terme est nécessaire, et par suite la structure granulaire de l'électricité. Les résultats précédents rappellent enfin l'intérêt physique des équations non-linéaires, seules capables de créer des êtres nouveaux, mais aussi les problèmes qu'elles soulèvent, et l'imprudence qu'il y a d'admettre l'existence et la régularité « intuitives » de solutions.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

MAGNÉTISME. — *Méthode de mesure de l'hystérésis rotationnelle ferromagnétique.* Note (*) de M. **Jean Bonnefous**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

Des échantillons en forme de disque, de faible rapport épaisseur/diamètre, sont assimilables à des ellipsoïdes aplatis. De tels échantillons ferromagnétiques isotropes, placés dans un champ magnétique $\overrightarrow{H_A}$ de module constant et tournant dans leur plan, prennent une aimantation $\vec{\mathcal{J}}$ uniforme et constamment en retard d'un angle constant sur le champ magnétique $\overrightarrow{H_A}$. Le champ vrai $\overrightarrow{H_V}$ à l'intérieur du disque est la somme géométrique du champ $\overrightarrow{H_A}$ et du champ démagnétisant $-\overrightarrow{N\mathcal{J}}$, N étant le facteur démagnétisant. L'aimantation $\vec{\mathcal{J}}$ est en retard de l'angle φ sur $\overrightarrow{H_V}$. Au cours d'une rotation de 2π radians, chaque unité de volume est le siège de pertes par hystérésis rotationnelle

$$W_r = 2\pi H_V \mathcal{J} \sin\varphi.$$

On détermine H_V, $\mathcal{J}$ et φ en faisant tourner l'échantillon à vitesse angulaire constante dans le champ H_A fixe. H_V et $\mathcal{J}$ ont alors des valeurs et des directions constantes (*fig.* 1). Des enroulements placés autour de

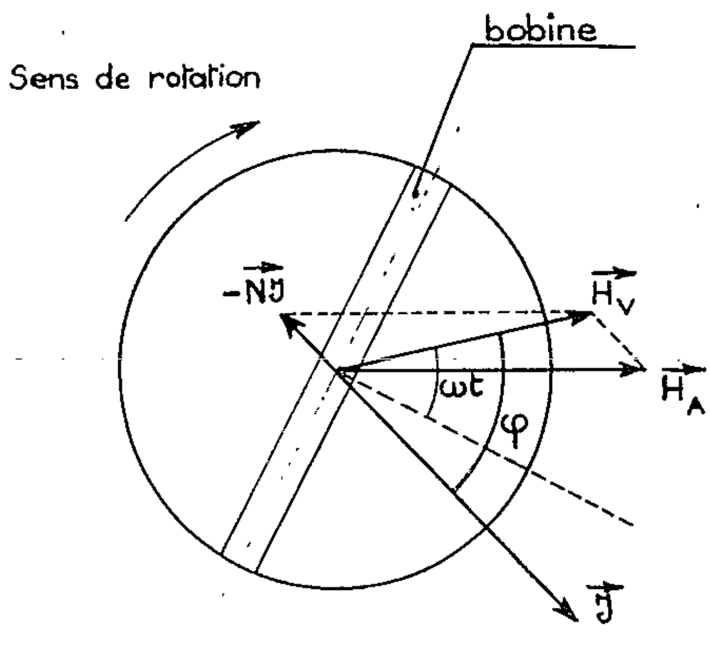


Fig. 1.

l'échantillon suivant un diamètre, accompagnent l'échantillon au cours de sa rotation. Les tensions induites dans les enroulements sont des combinaisons linéaires des composantes

$$\frac{d}{dt}[H_V \cos\omega t] \quad \text{et} \quad \frac{d}{dt}[\mathcal{J}\cos(\omega t - \varphi)],$$

ω étant la vitesse angulaire de rotation du disque.

Il est possible d'isoler ces composantes grâce à une construction particulière des enroulements et à un mélange après amplification des tensions qui s'y induisent. Les enroulements sont au nombre de deux :

a. le premier placé très près de l'échantillon délivre une tension de la forme

$$(1) \qquad k\left[\frac{d}{dt}4\pi\mathcal{J}\cos(\omega t-\varphi)+\gamma\frac{d}{dt}\mathrm{H}_\mathrm{V}\cos\omega t\right], \qquad \text{avec} \quad \gamma>1$$

à cause du « flux d'air » résiduel;

b. le deuxième enroulement placé par dessus le premier et ayant le même nombre de spires, délivre une tension de la forme

$$(2) \qquad k\left[\frac{d}{dt}4\pi\mathcal{J}\cos(\omega t-\varphi)+\gamma'\frac{d}{dt}\mathrm{H}_\mathrm{V}\cos\omega t\right], \qquad \text{avec} \quad \gamma'>\gamma.$$

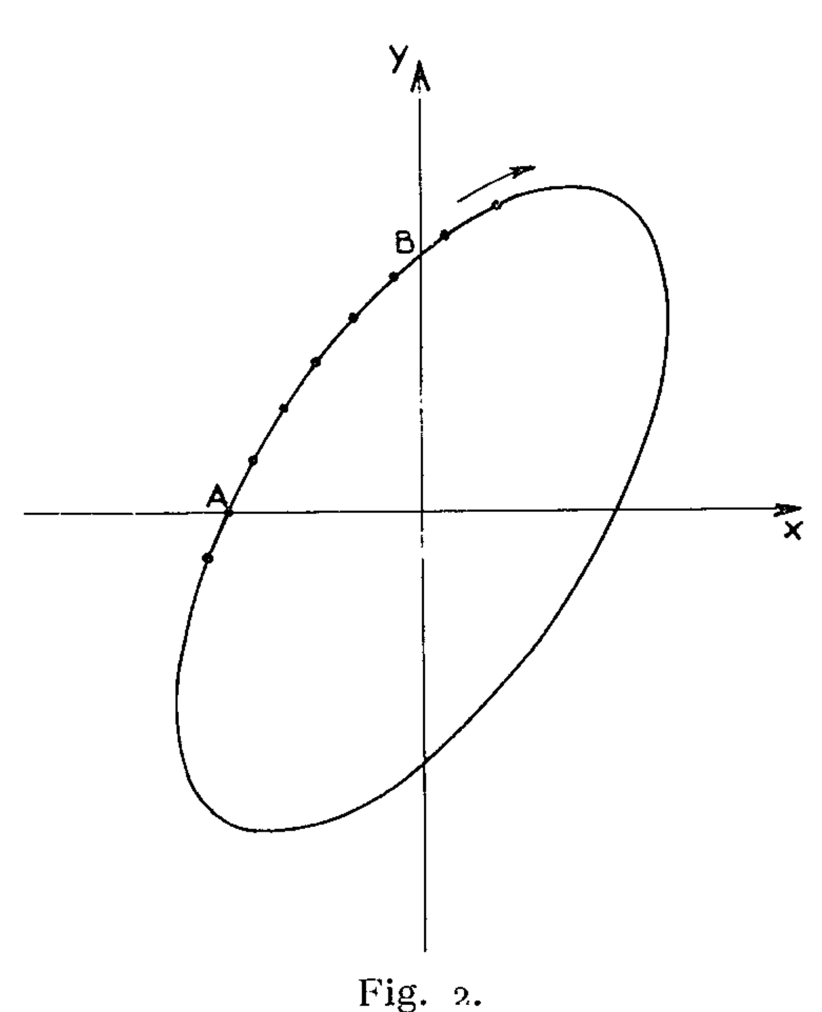


Fig. 2.

Par soustraction de (1) et (2) on obtient $(d/dt)\,\mathrm{H}_\mathrm{V}\cos\omega t$ à l'état pur et par une autre combinaison linéaire de (1) et (2) on peut obtenir $(d/dt)\,\mathcal{J}\cos(\omega t-\varphi)$. Cette dernière combinaison est obtenue au moyen d'amplificateurs mélangeurs passant la fréquence zéro (pour ne pas introduire de déphasage) attaqués par l'intermédiaire de contacts tournants au mercure. Le réglage du mélange se fait par annulation du signal de sortie en l'absence d'échantillon. Les tensions en $(d/dt)\,\mathcal{J}\cos(\omega t-\varphi)$ et $(d/dt)\,(\mathrm{H}_\mathrm{V}\cos\omega t)$ sont mesurées en amplitude pour en déduire $\mathcal{J}$ et H_V. Elles sont en outre appliquées aux plaques de déviation verticale et horizontale d'un oscilloscope. On obtient approximativement une ellipse qui coupe l'axe des x et des y en des points A et B (*fig.* 2). Une mesure du temps qui s'écoule entre le passage du spot de A à B compte tenu du temps mis par le spot pour parcourir toute l'ellipse permet de mesurer l'angle φ. Cette mesure est facilitée par une modulation du Wehnelt à l'aide d'une

tension alternative de fréquence connue faisant apparaître sur l'ellipse une échelle de temps. La précision de la mesure est augmentée en utilisant le maximum des gains des amplificateurs de l'oscilloscope. On rejette ainsi hors des limites de l'écran une partie de l'ellipse au bénéfice d'un grandissement des segments tels que AB. On procède par photographie.

La vitesse de rotation est environ 17 t/s. Cette méthode s'applique très bien dans le cas des matériaux très peu conducteurs comme les ferrites et également dans le cas des matériaux conducteurs à condition de les feuilleter.

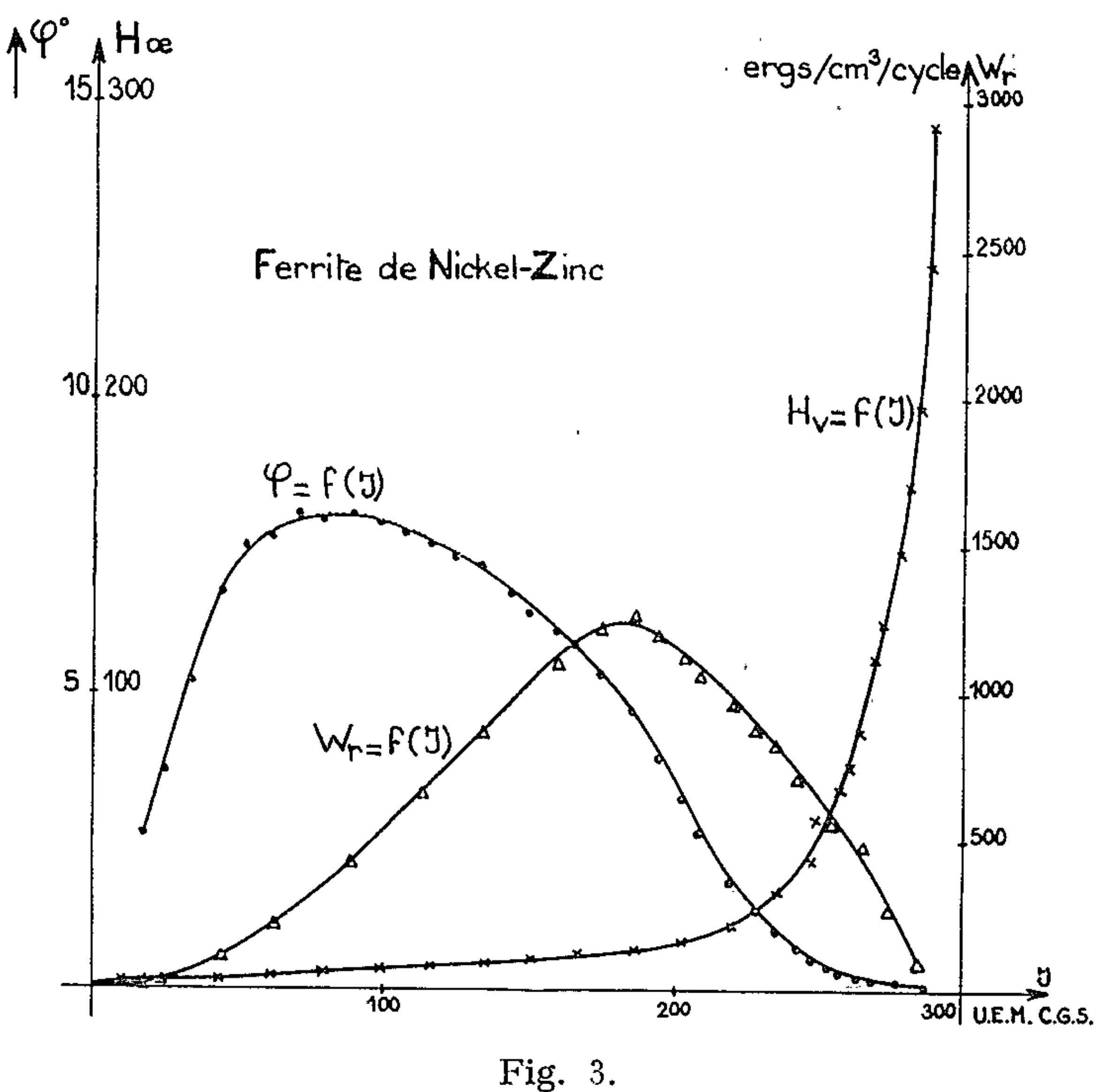


Fig. 3.

Les courbes de la figure 3 obtenues pour un ferrite de nickel zinc donnent l'aspect général du phénomène d'hystérésis rotationnelle pour les matériaux isotropes.

Bien que les échantillons développent un champ démagnétisant $-\overrightarrow{N\mathcal{J}}$, il est à remarquer que la méthode utilisée ne fait intervenir aucun calcul relatif à ce champ. Le calcul de ce champ est cependant possible puisque le facteur démagnétisant N s'exprime facilement en fonction des dimensions de l'échantillon. Ce calcul permet une vérification de la précision de la mesure par composition de $-\overrightarrow{N\mathcal{J}}$ et $\vec{H}_V$ faisant entre eux l'angle $\pi - \varphi$. Cette composition doit redonner $\vec{H}_A$. Les valeurs de $|\vec{H}_A|$ ainsi calculées ne diffèrent jamais de plus de 5 % des valeurs de $|\vec{H}_A|$ réellement appliquées.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

MAGNÉTISME. — *Influence des dimensions des parois sur la perméabilité initiale.* Note (*) de M. **Anatol Globus**, transmise par M. Louis Néel.

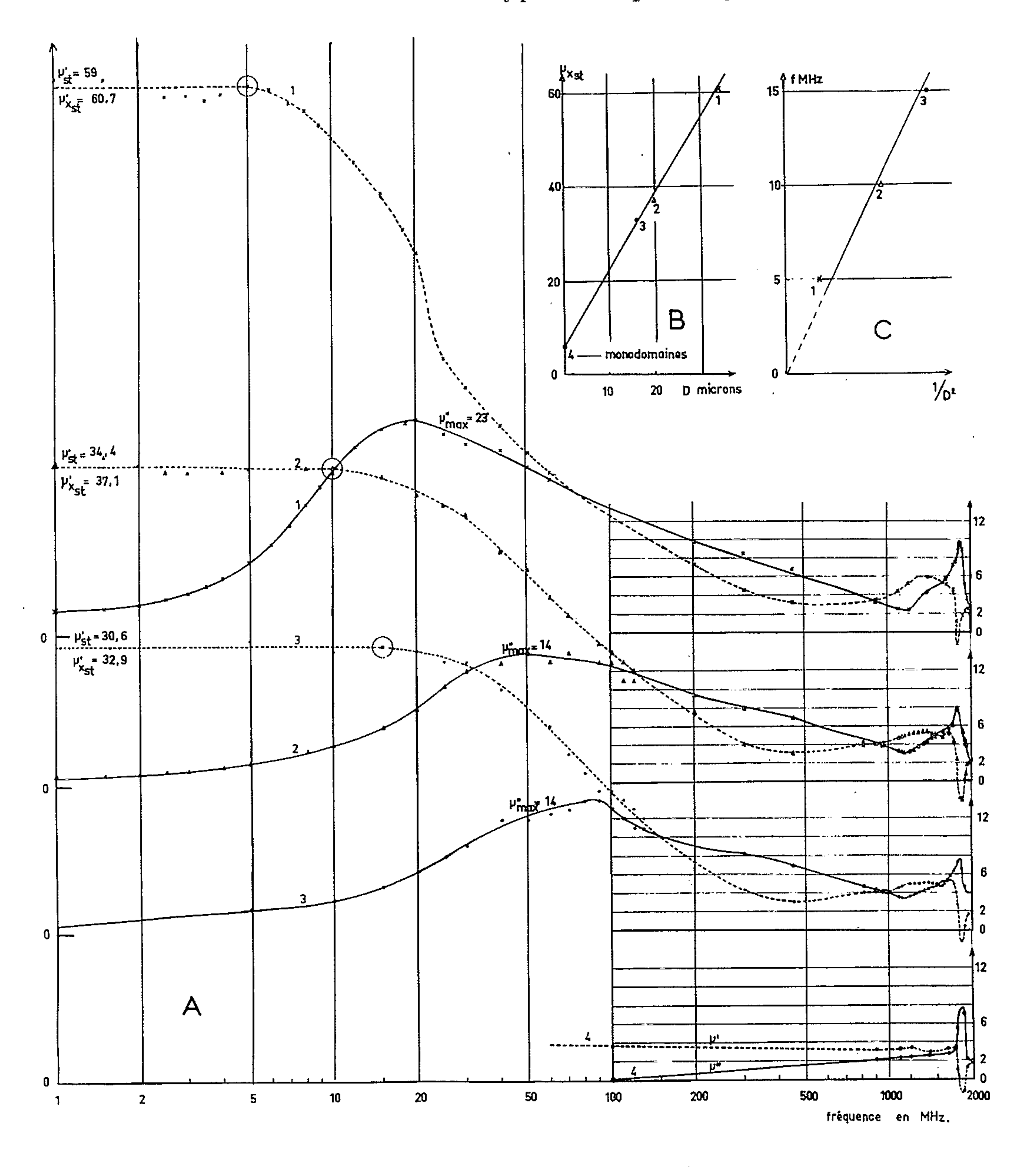
Dans une Note précédente ([1]) sur les spectres des ferrites, nous avons montré l'influence de la structure granulaire des matériaux sur le type de spectre obtenu. Nous avions utilisé les résultats fournis par des séries d'échantillons de même composition, mais de structure granulaire différente.

Poursuivant notre étude, nous avons élargi l'échantillonnage de la série des ferrites de nickel stœchiométriques en préparant un échantillon à gros grains ($D \simeq 35\ \mu$) et un échantillon à très petits grains. Pour ce dernier, nous avons cherché à obtenir un matériau à grains monodomaines. La poudre obtenue par meulage d'un ferrite classique a été refrittée par chauffage jusqu'à 1200°C, dans des conditions permettant d'obtenir un matériau compact, de densité convenable (densité : 3,6) libéré des tensions internes introduites par le meulage, mais dans lequel les grains n'ont cependant pu se développer de façon notable ($D < 0,2\ \mu$). Le spectre obtenu (courbe 4, *fig.* 1) montre qu'il n'y a plus de dispersion dans la première zone ([1]). Par contre, la résonance dans la deuxième zone existe toujours, à la même fréquence et avec une amplitude comparable à celle des autres échantillons, ce qui montre la validité de la comparaison entre matériau classique et matériau monodomaine et élimine la principale objection faite à l'expérience de Rado ([2]).

Nous remarquons, aussi bien sur nos résultats que sur ceux publiés par divers auteurs cités par Fomenko ([3]), concernant des séries d'échantillons analogues aux nôtres, que les valeurs de μ' tendent vers des valeurs très voisines dès la fin de la première dispersion. De plus, l'échantillon monodomaine de ferrite de nickel donne dans cette région une valeur de μ' comparable à celles que nous obtenons pour les autres échantillons de la série. L'existence de mécanismes de dispersion différents dans les deux zones, le premier devant être attribué à l'action des parois, nous semble donc confirmée.

L'observation des résultats montre que nous obtenons la même fréquence de résonance de spin pour les différents échantillons de la série des ferrites de nickel, y compris l'échantillon monodomaine, ce qui implique *l'existence d'un même champ effectif d'anisotropie* bien que la densité varie de 66 à 98 % de la densité théorique et la grosseur des grains de 0,2 à 35 μ. Comme par ailleurs, nous avons le même M_s à l'échelle du grain, nous en déduirons que les parois ont la même épaisseur et la même énergie par unité de surface.

Nous devons donc écarter l'explication fréquemment proposée ([3]) que les perméabilités et les fréquences de relaxation différentes observées sur des échantillons de même composition sont dues à l'existence de tensions internes différentes. Nous ferons l'hypothèse que *les paramètres qui déter-*



minent le mouvement des parois, assimilées à des systèmes oscillants, sont fonction des dimensions de ces parois, dimensions que nous lierons au diamètre des grains, si ces derniers comportent peu d'accidents : trous, inclusions, dislocations.

Cela est concevable, si l'on suppose que dans les champs faibles, les parois restent accrochées à la périphérie des grains. Cette nouvelle

hypothèse de travail s'appuie sur les études concernant les conditions particulières aux joints des grains : domaines en fer de lance, pics de Néel, déplacement des parois sous l'action d'un champ extérieur variable (⁴) montrant que, même dans les champs forts, le mécanisme de courbure de paroi joue un rôle important. Dans ces conditions, un calcul simplifié donne une relation linéaire entre μ et D pour un grain sphérique.

Pour permettre une étude quantitative des phénomènes, il nous semble nécessaire de disposer de matériaux de densité élevée, dont les grains, dans chaque échantillon, soient de grosseurs très voisines et présentent peu d'accidents. Nous avons fait cependant une première tentative sur des échantillons de notre série de ferrites de nickel qui se rapprochent de ces conditions. Nous avons montré (¹) que de tels matériaux donnent une relaxation dans la première zone.

Nous avons pris pour paramètre D, une valeur moyenne des diamètres des plus gros grains, en tenant compte de l'allure qualitative des variations. Nous introduisons ici la notion de perméabilité corrigée $\mu_x = \mu\,(d_x/d)$, car il nous semble nécessaire, pour les études quantitatives, de tenir compte, toutes choses égales par ailleurs, de la quantité de matériau qui agit effectivement.

La figure 1 B montre, en accord avec le calcul, une variation linéaire de la perméabilité corrigée μ'_x dans les basses fréquences en fonction de D. Il est intéressant de constater que la valeur de l'ordonnée à l'origine est très proche de la valeur trouvée pour l'échantillon monodomaine. Nous pensons déterminer ainsi la contribution de la rotation des spins à la perméabilité totale.

Sur la figure 1 C, nous avons porté en fonction de $1/D^2$ la fréquence critique correspondant au début de la chute de μ' (points cerclés sur les courbes de la figure 1 A). Cette fréquence critique peut être reliée, dans notre hypothèse, au diamètre des plus gros grains, la courbe devant passer normalement par l'origine.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(¹) A. Globus, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1193.

(²) G. T. Rado, V. J. Folen et W. H. Emerson, *Proc. Inst. Electr. Engs*, 104, 1957, p. 198-205.

(³) L. A. Fomenko, *Usp. Fiz. Nauk S. S. S. R.*, 64, 1958, p. 669-731.

(⁴) M. Paulus, film réalisé au laboratoire.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROMÉTRIE DE MASSE. — *Contribution à l'étude de l'évolution des matériaux émissifs des cathodes à oxydes alcalino-terreux.* Note (*) de MM. **Georges Déjardin**, **Guy Mesnard**, **Robert Uzan** et **Bernard Cabaud**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Le fonctionnement des cathodes à oxydes est lié à une évolution physico-chimique de la couche émissive. On a cherché à obtenir de nouvelles informations sur cette évolution, dans laquelle le support intervient, en examinant, à l'aide d'un spectrographe de masse, les produits dégagés par des oxydes chauffés dans le vide. Les matériaux étudiés sont des oxydes simples ou mixtes résultant de la décomposition des trois carbonates simples (Ba, Sr et Ca) et de carbonates coprécipités : CO_3 (Ba, Sr) (57/43) et CO_3 (Ba, Sr, Ca) (57/39/4 et 56/31/13), dont les compositions pondérales sont indiquées entre parenthèses. Ces carbonates sont déposés en couche *très mince* (avec un liant approprié) au fond d'un creuset de *platine* ou de *graphite*, placé dans le compartiment constituant la source d'ions du spectrographe. Les produits d'évaporation des oxydes sont soumis à l'action d'un flux d'électrons d'énergie réglable (tension E) et les ions ainsi formés donnent naissance à des « pics » du diagramme d'enregistrement. Les observations ont été effectuées dans un intervalle de température s'étendant de 1100 à 1800°K.

Pour un pic déterminé, les variations du courant ionique i avec la tension E permettent souvent de reconnaître l'origine des ions correspondants. Par exemple, les ions Ba^+ peuvent être émis spontanément par le matériau chauffé (on observe alors, dès les faibles valeurs de E, un courant sensiblement invariable); ils résultent aussi du bombardement électronique de la vapeur de baryum ou de la vapeur de l'oxyde BaO, comme l'indiquent en général des coudes de la courbe $i = f(E)$, notamment à 5,2 V (ionisation directe de l'atome Ba) et vers 13 V (formation d'ions Ba^+ à partir de molécules BaO). L'examen de la courbe donne une idée de l'importance relative des diverses contributions. En dehors de ces expériences à tension variable, les pics ont été observés, à température croissante, avec E = 70 V.

Dans le cas de l'oxyde simple de baryum recouvrant du platine, le pic Ba^+ résulte *principalement* de l'impact électronique sur des molécules BaO. Le pic BaO^+ est d'ailleurs plus important; le rapport des courants ioniques relatifs à Ba^+ et à BaO^+, voisin de 1/2, varie très peu avec la température. On observe donc *surtout* l'évaporation de l'oxyde. Le pic Ba^{++} apparaît avec une amplitude proportionnelle et un peu inférieure à celle du pic Ba^+; on doit aussi l'attribuer essentiellement au bombardement de molécules BaO. Il existe néanmoins une faible quantité de vapeur de baryum, qui n'augmente pas sensiblement ou même diminue lorsque la température s'élève. Elle ne peut guère provenir que de la présence, dans la couche,

d'un peu de baryum libre résultant de l'action réductrice antérieure du liant à base de nitrocellulose. Les pics s'atténuent aux températures élevées, par suite de la diminution, du fait de l'évaporation, de la quantité d'oxyde dans le creuset. Cependant, à partir de 1700°K environ, l'émission spontanée d'ions Ba^+ devient appréciable et s'accentue rapidement ensuite. Cette dissociation de l'oxyde pourrait aussi donner naissance à des atomes de baryum plus ou moins excités, mais leur présence (qui ne serait décelée qu'après ionisation) ne se distinguerait pas, dans les conditions de l'expérience, de celle des ions spontanés.

L'oxyde de strontium supporté par du platine se comporte d'une manière toute différente. L'amplitude du pic Sr^+ est assez grande, mais les ions proviennent de la vapeur du métal; *on n'observe pratiquement pas d'ions* SrO^+. Ce fait ne peut s'expliquer seulement par la volatilité plus faible de l'oxyde de strontium, comparée à celle de l'oxyde de baryum. D'après l'origine du pic Sr^+, il faut bien admettre que l'oxyde chauffé se décompose, probablement au voisinage du support, en donnant du strontium qui s'évapore. Le pic Sr^{++} est très peu développé. Des ions Sr^+ spontanés apparaissent aux températures élevées et leur contribution devient prépondérante; on observe même des ions Sr^{++} spontanés. Avec l'oxyde de calcium, les pics émergent peu du fond et les résultats sont moins nets. L'amplitude du pic CaO^+ est *très faible* (on le distingue difficilement du fond) et le pic Ca^+, qui n'apparaît qu'à une température assez élevée, résulte *surtout* de l'ionisation de la vapeur de calcium, ce qui peut être attribué à la dissociation de l'oxyde chauffé. Le pic Ca^{++} existe aussi et, à très haute température, ce sont les ions spontanés Ca^+ qui se manifestent principalement. Le comportement de l'oxyde de calcium se rapproche donc de celui de l'oxyde de strontium.

Les résultats obtenus avec les oxydes mixtes sur le platine s'expliquent assez bien d'après les observations précédentes. Toutefois, il semble que l'évaporation de l'oxyde de baryum soit ralentie et que la formation de baryum libre dans la couche soit facilitée (des ions Ba^+ spontanés sont décelés dès les basses températures). D'autre part, la présence d'autres oxydes influe sur la décomposition de l'oxyde de strontium ou sur l'évaporation du strontium qui en résulte, car le pic Sr^+ n'apparaît qu'à des températures plus élevées. Bien que les proportions de BaO et de SrO dans les oxydes mixtes soient à peu près équivalentes, le pic Sr^+ est toujours, à une température déterminée, nettement plus faible que le pic Ba^+.

L'emploi d'un creuset de graphite met en évidence l'effet de la réduction des oxydes par le support. Pour l'oxyde de baryum, le pic Ba^+, dont l'amplitude est du même ordre qu'avec le platine, est dû, cette fois, *à peu près entièrement* à l'ionisation de la vapeur du métal; d'ailleurs, il se développe à des températures plus basses, pour lesquelles on observe déjà des ions spontanés (dont la contribution prédomine à haute tempé-

rature). Par contre, le pic BaO^+ est *considérablement amoindri*, le rapport des courants ioniques correspondant à Ba^+ et à BaO^+ devenant, par exemple, de l'ordre de 100. Le pic Ba^{++} est un peu plus faible que la contribution au pic Ba^+ des ions non spontanés, et varie de la même manière avec la température. L'influence du support de graphite est moins apparente avec l'oxyde de strontium, par suite de la dissociation de cet oxyde. Cependant, la réduction par le carbone se traduit par un accroissement de l'amplitude du pic Sr^+, qui apparaît dès 1100°K (avec une contribution sensible d'ions spontanés); le pic Sr^{++} est aussi plus marqué, tandis que le pic SrO^+ est inexistant. L'analogie entre les comportements des oxydes de calcium et de strontium subsiste avec un support de graphite : bien que le pic CaO^+ soit peut-être présent, les ions Ca^+ proviennent essentiellement de la vapeur de calcium et se manifestent à une température plus basse qu'avec le platine. Pour les oxydes mixtes, la présence des vapeurs des métaux peut être décelée à partir d'une température qui dépend du carbonate utilisé au départ, le carbonate triple à 4 % de CO_3Ca donnant lieu à la température la plus basse; les pics Ba^+ et Sr^+ (celui-ci nettement plus faible) apparaissent simultanément et le pic Ca^+ à une température plus élevée.

Il a été reconnu que la forme et les dimensions des grains de carbonates (aiguilles ou sphérulites) ne sont pas sans influence sur les faits observés.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

SPECTROSCOPIE. — *Perturbation du spectre d'absorption des métaux alcalins par l'hydrogène comprimé.* Note (*) de M. **Jean Robin** et Mme **Sonja Robin-Kandare**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On étudie, en absorption, la perturbation de quelques doublets de la série principale des métaux alcalins par l'hydrogène comprimé. On remarque des différences de comportement entre les composantes d'un même doublet. Le sens de déplacement change progressivement lorsque la masse atomique ou l'état d'excitation croît.

De nombreux travaux ont déjà été effectués sur des perturbations de spectres de métaux alcalins par des gaz étrangers [(1), (2), (3)]. De grandes lacunes subsistent dans les résultats expérimentaux et les théories existantes ne peuvent généralement pas rendre compte des phénomènes observés, surtout lorsque la densité relative du gaz perturbateur devient importante (3).

La présente Note rapporte quelques résultats obtenus avec l'hydrogène (gaz ayant la plus simple structure électronique) comme gaz perturbateur et des métaux alcalins de masse atomique croissante : Na, K, Rb et Cs. Le matériel et les techniques utilisés sont semblables à ceux décrits antérieurement (3). Quelques difficultés supplémentaires proviennent du fort élargissement et du faible déplacement des raies et vraisemblablement de la formation d'hydrure; il est alors nécessaire d'opérer à des températures de 400 à 500°C, c'est-à-dire de 100 à 200°C plus élevées qu'avec A ou N_2 comme gaz perturbateur (à même densité relative) et de provoquer une agitation du métal au moment de prendre le spectre.

Les déplacements des raies de résonance de K et Rb ont lieu vers les grandes longueurs d'onde (*fig.* 1 *a* et 1 *b*) de même que pour Na (1). Avec K les raies fusionnent entre 90 et 140 amagats par suite de l'élargissement; au-delà de 100 amagats nous avons donc représenté le déplacement du maximum de la bande résultant de la fusion. Les déplacements des deux composantes du premier doublet de Rb ayant été trouvés, par des auteurs antérieurs (2), vers les grandes longueurs d'onde pour la composante 7 800 Å et vers le bleu pour la composante 7 947 Å, nous avons porté à plus grande échelle (*fig.* 1 *b*) le début des courbes de déplacement afin de bien mettre en évidence que, d'après nos résultats, les deux composantes se déplacent vers les grandes longueurs d'onde, le déplacement de la raie 7 947 Å étant néanmoins plus faible que celui de la raie 7 800 Å. Sur la figure 1 *a* nous avons également représenté, agrandi, le début des courbes de déplacement des raies de résonance de K.

La figure 1 *c* montre que, pour Cs, la composante 8 943 Å présente un faible déplacement vers le bleu alors que la composante 8 521 Å se déplace nettement vers les grandes longueurs d'onde.

Nous avons également étudié les seconds doublets de Na, Rb et Cs ainsi que les troisièmes doublets de Na, K, Rb, Cs et le quatrième doublet

de K, jusqu'à des densités relatives d'hydrogène variables selon les cas de 15 à 70 amagats.

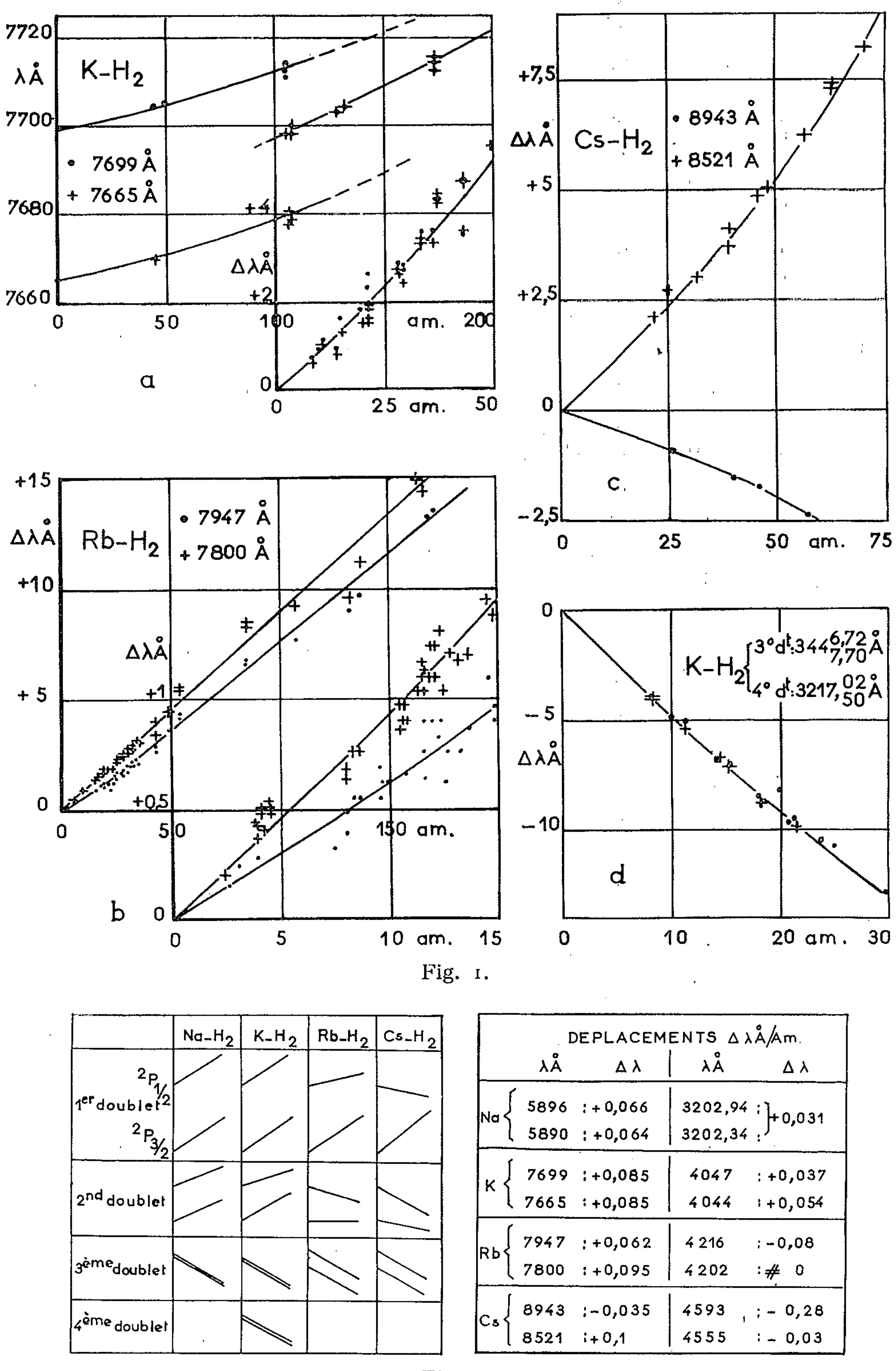


Fig. 1.

DEPLACEMENTS $\Delta\lambda$Å/Am.				
	λÅ	Δλ	λÅ	Δλ
Na	5896	: +0,066	3202,94 :	+0,031
	5890	: +0,064	3202,34 :	
K	7699	: +0,085	4047	: +0,037
	7665	: +0,085	4044	: +0,054
Rb	7947	: +0,062	4216	: −0,08
	7800	: +0,095	4202	: # 0
Cs	8943	: −0,035	4593	: − 0,28
	8521	: +0,1	4555	: − 0,03

Fig. 2.

A titre de comparaison, nous avons schématisé sur la figure 2 les sens des déplacements des raies et porté dans le tableau de la figure 3, pour les deux premiers doublets, l'ordre de grandeur des déplacements, en angströms par amagat, à une même densité relative d'hydrogène de 13 amagats. [Pour le premier doublet de Na et le second de K, les valeurs données proviennent de travaux antérieurs ([4]), ([5]).]

En ce qui concerne les seconds doublets on constate une inversion du sens de déplacement de Na à Cs. Pour Na et K les deux composantes se déplacent vers le rouge avec à peu près la même vitesse pour les deux raies 3 202,94 et 3 202,34 Å de Na qui d'ailleurs fusionnent mais à une vitesse plus lente pour la raie 4 047 Å que pour la raie 4 044 Å de K. Pour Rb la composante 4 216 Å va nettement vers les courtes longueurs d'onde alors que la composante 4 202 Å ne se déplace pas de façon appréciable et enfin pour Cs la composante 4 593 Å accuse un fort déplacement vers le violet et la seconde composante, 4 555 Å, se déplace également de façon sensible vers les courtes longueurs d'onde.

Pour les doublets de rang supérieur les déplacements se font vers les courtes longueurs d'onde. Nous avons porté sur la figure 1 *d* les déplacements des doublets d'ordre 3 et 4 de K; ceux-ci sont nettement supérieurs à ceux des deux premiers doublets et sensiblement linéaires.

Nos constatations, résumées sur la figure 2, montrent qu'en général, pour les métaux alcalins légers et les niveaux les plus bas, les déplacements se font vers les grandes longueurs d'onde. L'inversion du sens des déplacements s'effectue à des niveaux d'autant plus bas que les atomes du métal alcalin perturbé sont plus lourds et plus gros.

Le fait que, avec Rb, Ch'En ([2]) trouve un $\Delta\lambda < 0$ pour la raie 7 947 Å et un $\Delta\lambda > 0$ pour la raie 4 202 Å alors que nous trouvons un $\Delta\lambda > 0$ pour la raie 7 947 Å et un $\Delta\lambda \neq 0$ pour la raie 4 202 Å pourrait peut-être être dû à une différence dans les conditions expérimentales. Nous avons opéré à des températures de l'ordre de 120°C supérieures à celles utilisées par Ch'En et ceci a peut-être influencé les déplacements. Il serait intéressant de vérifier s'il existe réellement un effet de température aussi important.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

([1]) S. ROBIN et S. ROBIN, *Rev. Bibl., J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 143.

([2]) S. CH'EN et M. TAKEO, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 20.

([3]) J. ROBIN, *Thèse*, Paris, 1958, *J. Rech. C. N. R. S.*, juin 1959.

([4]) H. MARGENAU et W. W. WATSON, *Phys. Rev.*, 44, 1933, p. 92.

([5]) C. FUCHTBAUER et H. J. REIMERS, *Z. Physik*, 97, 1935, p. 1.

(*Laboratoire de Physique,*
Faculté des Sciences, Dakar, République du Sénégal.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la bande de vibration* ν (O—H) « *libre* » *des alcools aliphatiques tertiaires saturés et éthyléniques.* Note (*) de MM. **Paul Arnaud** et **Yves Armand**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'absorption des alcools tertiaires aliphatiques saturés, α, β- et β, γ-éthyléniques est décrite, discutée en fonction de facteurs stériques et rapprochée de celle des alcools primaires et secondaires.

En continuité avec nos études précédentes sur les alcools primaires et secondaires éthyléniques [1], nous présentons quelques résultats relatifs à des alcools tertiaires. La littérature fournit des indications sur les alcools tertiaires aromatiques et les interactions de leur hydroxyle avec le noyau benzénique [2], et, en série aliphatique, sur quelques alcools tertiaires β, γ-éthyléniques [3], mais rien ne semble avoir été publié sur les alcools tertiaires α, β-éthyléniques.

Les alcools, objets de la présente étude, ont été purifiés par distillation dans une colonne à tubes de verre concentriques (60 plateaux). Les techniques spectrographiques ont été celles de nos premières études [1a]. Toutes les mesures ont été faites à 20°C, car la température exerce une forte influence sur l'intensité relative des différentes bandes [4].

Tableau I.

Alcool.	ν_{III} (cm⁻¹).	$\frac{S-S'}{S}$.	$\frac{A_{III}}{A_{III'}}$.
A. $(Me)_3C(OH)$	3617	$1,84.10^{-2}$	-
B. $(Me)_2C(OH)Et$	3619	2,74 »	-
C. $Me.C(OH)(Et)_2$	3621	3,54 »	-
D. Me.C(OH)(Et)-iso-Pr	3621 / 3614	14,60 »	2,34
E. Me.C(OH)(Et)-iso-Bu	3620	2,43 »	-

Les *alcools tertiaires saturés* (tableau I) ont un maximum d'absorption à 3 619 ± 2 cm⁻¹. Cette bande III, présente une légère dissymétrie, et recouvre une bande moins intense située à une fréquence un peu plus faible (pour l'alcool E, l'épaulement se trouve du côté des fréquences élevées). Il est cependant impossible de résoudre la bande « brute » en ses composantes, et l'on ne peut qu'évaluer approximativement cette dissymétrie par la valeur du rapport (S—S')/S (S, aire totale de la bande; S', aire d'une bande « théorique » obtenue en prenant le symétrique du côté non perturbé de la bande totale).

Il semble légitime d'attribuer cette dissymétrie à l'hétérogénéité de conformation de ces molécules : l'hydrogène fonctionnel peut occuper

trois positions III_1, III_2 et III_3, et l'on peut s'attendre à ce que les bandes ν (O—H) de ces trois conformères soient très voisines. Mais, contrairement à de précédentes observations ([5]), nous avons trouvé que l'alcool butylique tertiaire (A) présente également (bien qu'à un moindre degré) cette dissymétrie, et il est donc évident qu'un autre facteur intervient également. La bande de l'alcool D peut être résolue en deux composantes III et III', situées à 3 621 et 3 614 cm^{-1}, dont le rapport des aires vaut $A_{III}/A_{III'} = 2,34$; il paraît possible, ainsi que le suggère l'examen de modèles moléculaires, d'attribuer la bande III aux trois conformères III_1, III_2 et III_3 (non séparés), et la bande III' à une quatrième forme due à la géométrie particulière du groupe isopropyle.

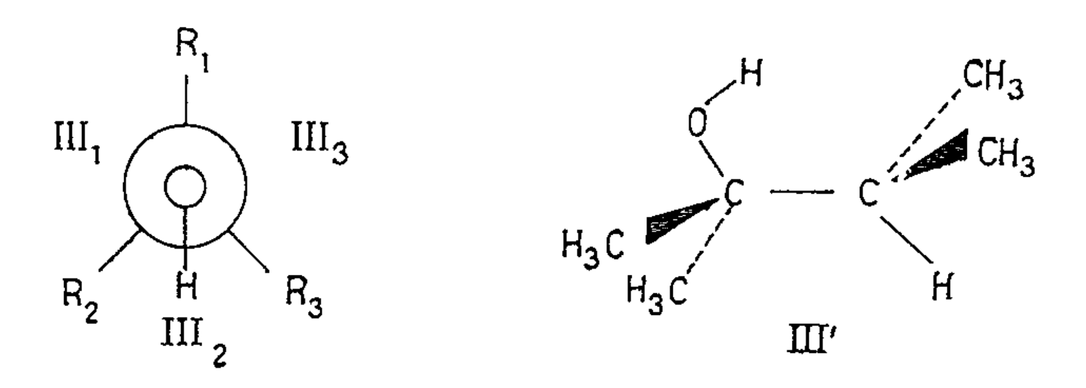


TABLEAU II.

Alcools α, β-éthyléniques : R—C(OH)Et (avec Me sur C).

	R.	ν_{III} (cm^{-1}).	$\frac{S-S'}{S}$.
F.	$H_2C=CH$—	3 618	9,5 . 10^{-2}
G.	Pr—CH=CH—	3 619	3,34 »
G'.	Pr—CH=CH—	3 617	9,80 »
H.	$H_2C=C(Me)$—	3 618	4,57 »
I.	Me—CH=C(Me)—	3 617	5,00 »
J.	$(Me)_2C=CH$—	3 618	2,85 »

Alcools β, γ-éthyléniques : R'—C(OH)—Et (avec Me sur C).

	R'.	ν (cm^{-1}) III.	ν (cm^{-1}) IV.	$\frac{A_{III}}{A_{IV}}$.
K.	$H_2C=CH—CH_2$—	3 621	3 586	1,48
L.	$H_2C=CH—CH(Me)$—	3 622	3 588	1,50
M.	$H_2C=C(Me)—CH_2$—	3 620	3 575	1,45

Les *alcools tertiaires α, β-éthyléniques* (tableau II) présentent une bande à 3 618 ± 1 cm^{-1}, dont la dissymétrie est souvent très accentuée par rapport aux alcools saturés (comparer F et G' à C), sans qu'il soit encore possible de la résoudre. Ceci peut s'expliquer par l'hypothèse que l'un des conformères peut être stabilisé par une interaction du groupe fonctionnel avec les électrons π, de sorte que sa fréquence ν (O—H) diminue et que sa proportion à l'équilibre augmente. Les actions stériques des radicaux présents sur l'un ou l'autre carbone de la double liaison sont très sensibles, dans la mesure où elles contraignent l'enchaînement C=C—C—O—H à devenir coplanaire, c'est-à-dire l'hydrogène fonctionnel à se trouver dans le plan nodal de la liaison π, alors que l'interaction

exigerait qu'il se présentat dans le plan des orbitales p des deux carbones trigonaux.

Un radical en position b (trans) ne doit pas modifier la situation, et, de fait, G' possède un spectre très proche de celui de F [comparer (S—S')/S]; par contre la présence d'un radical en position a (cis) ramène un alcool éthylénique dans la situation d'un alcool saturé (G ressemble à C et J à E); enfin, un radical en position c, par interaction avec R_1 et R_2 semble forcer l'hydrogène à venir dans le plan nodal de la liaison π (comparer H à F).

Pour les *alcools tertiaires* β, γ-*éthyléniques*, on peut séparer la bande ν(O—H) en deux composantes : III, située à 3 621 $\pm$ 1 cm^{-1} correspondant à la bande III des alcools saturés, et présentant la même dissymétrie [(S—S')/S compris entre 1,6 et 2,5], et IV à une fréquence plus basse et assez variable (3 575-3 588 cm^{-1}), et qui traduit certainement une liaison hydrogène intramoléculaire. L'influence de radicaux en position α ou β paraît ici peu nette, et la faiblesse de ces effets, jointe au fait que nous ne disposions pas de très nombreux exemples, rend hasardeuse une interprétation.

En conclusion, on retrouve pour les alcools tertiaires les points essentiels mis en lumière pour les alcools primaires et secondaires : les alcools α, β-éthyléniques absorbent aux mêmes fréquences que les saturés, seuls les rapports d'intensité entre composantes de la bande totale peuvent varier; les alcools β, γ-éthyléniques présentent sensiblement l'absorption des alcools saturés, à laquelle vient s'ajouter une bande à fréquence plus basse (IV), de position assez variable. Cette dernière bande est considérée comme la marque d'une liaison hydrogène intramoléculaire, et les variations d'intensité de l'absorption des alcools α, β-éthyléniques sont également attribuées à une interaction OH...π. La détermination des énergies mises en jeu dans chaque cas, et l'examen des spectres de résonance nucléaire de ces composés devraient permettre de préciser s'il s'agit d'interactions de même nature.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) P. ARNAUD et Y. ARMAND : *a. Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1426; *b. Ibid.*, 253, 1961, p. 1547.

(2) M. OKI et H. IWAMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1959, p. 950.

(3) M. OKI et H. IWAMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 1960, p. 427 et 1600.

(4) P. ARNAUD et Y. ARMAND, résultats non publiés.

(5) PICCOLINI, *Tétrahedron Letters*, n° 13, 1959, p. 4.

(*Faculté des Sciences de Grenoble, rue François-Raoult.*)

THÉORIE DES SOLIDES. — *Théorie de la diffusion Raman des phonons par des spins électroniques dans un cristal paramagnétique.* Note (*) de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans un cristal paramagnétique, la diffusion Raman d'un phonon par un spin électronique consiste en l'absorption de ce phonon, en l'émission d'un phonon de fréquence distincte de celle du premier, la différence des fréquences étant en module égale à la fréquence de la transition électronique qui accompagne cette diffusion (conservation de l'énergie). Elle engendre une *résistivité thermique*, importante à basse température, qui a été observée récemment ([1]). Dans cette Note, nous exposons une théorie de la diffusion paramagnétique Raman des phonons. Une publication ultérieure comparera les résistivités expérimentales et théoriques.

2. Pour simplifier, on suppose que chaque spin électronique possède seulement deux niveaux $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ dont la différence d'énergie est $\hbar\omega_e$ et dont les probabilités d'occupation à l'équilibre thermique sont α et β. On se bornera ici au cas où le temps T_1 de relaxation des spins (par couplage Raman spin-phonons) obéit à basse température à la loi $T_1^{-1} \sim T^7$. Nous montrons que la diffusion Raman des phonons est régie par l'équation intégrale non linéaire

$$(1)\quad \frac{\partial f_k^0}{\partial T}\vec{u}_k \nabla\vec{T} = \sum_{k'} [f_k(f_{k'}+1)\alpha - f_{k'}(f_k+1)\beta]A_{kk'} + \sum_{k''} [f_k(f_{k''}+1)\beta - f_{k''}(f_k+1)\alpha]A_{kk''},$$

f_k, nombre de phonons k; f_k^0, leur nombre à l'équilibre thermique; u_k, leur vitesse de propagation. $\omega_{k'} = \omega_k - \omega_e$; $\omega_{k''} = \omega_k + \omega_e$. Pour le spectre de phonons, nous adoptons le modèle de Debye isotrope, négligeant la contribution des modes optiques. On pose $f_k - f_k^0 = \varepsilon_k$ et on linéarise (1) en ne gardant à droite que les termes linéaires en ε_k. (1) devient

$$(2)\quad \frac{\partial f_k^0}{\partial T}\vec{u}\nabla\vec{T} = \varepsilon(k, \Omega)\left[\Phi(\omega_{k'}, T)\int A(k, k', \Omega, \Omega')\,d\Omega' + \Psi(\omega_{k''}, T)\int A(k, k'', \Omega, \Omega'')\,d\Omega''\right]$$
$$- \Psi(\omega_k, T)\int \varepsilon(k', \Omega')\,A(k, k', \Omega, \Omega')\,d\Omega'$$
$$- \Phi(\omega_k, T)\int \varepsilon(k'', \Omega'')\,A(k, k'', \Omega, \Omega'')\,d\Omega''$$

$$\Phi(\omega, T) = \frac{e^{\gamma\omega}e^{\gamma\omega_e} - 1}{(e^{\gamma\omega}-1)(e^{\gamma\omega_e}+1)};\qquad \Psi(\omega, T) = \frac{e^{\gamma\omega} - e^{\gamma\omega_e}}{(e^{\gamma\omega}-1)(e^{\gamma\omega_e}+1)};\qquad \gamma = \frac{\hbar}{kT}.$$

L'axe polaire est suivant $\vec{\nabla T}.\vec{k} = (k, \theta, \varphi) = (k, \Omega)$. $d\Omega$, $d\Omega'$, $d\Omega''$, éléments d'angle solide sur les sphères de rayon k, k', k''. $A(k, k', \Omega, \Omega')\,d\Omega'$, probabilité d'absorption d'un phonon (k, Ω), d'émission d'un phonon (k', Ω') dont le vecteur d'onde est dans $d\Omega'$ (avec retournement d'un spin).

3. Pour résoudre (2), on admettra que A ne dépend de Ω et Ω' que par l'angle λ' entre ces deux directions. Ceci est vérifié en symétrie sphérique

ou cubique et constitue une approximation pour des symétries cristallines d'ordre moins élevé. On supposera aussi que A ne dépend pas des polarisations des phonons. On vérifie sous ces hypothèses que l'équation intégrale (2) possède une solution de la forme $\varepsilon(k, \Omega) = \alpha(k)\cos\theta$. On peut montrer soit directement, soit en invoquant les théorèmes classiques de Fredholm que cette solution est en général unique. Substituant cette solution dans (2), on trouve que $\alpha(k)$ est solution d'une équation aux différences finies que nous baptisons (E).

4. Le couplage entre un spin électronique et les phonons est de la forme $\mathcal{H} = \hbar\sum_p F^{(p)} S^{(p)}$, $S^{(p)}$ étant des opérateurs de spin et $F^{(p)}(r)$ des opérateurs de phonon ne dépendant que des rayons vecteurs δr entre le spin considéré et certains atomes proches voisins. On trouve

$$A(k, k', \lambda') \simeq \frac{3n}{16\pi^2}\hbar^2\left[\frac{\partial^2 F}{\partial r^2}\delta r^2\right]^2 |S|^2 \frac{f(\lambda')}{M^2 u^7}\omega_k \omega_{k'}^3, \tag{3}$$

n, nombre de spins par centimètre cube; $S = \langle \alpha | S^{(p)} | \beta \rangle$; M, masse de un centimètre cube de cristal; u, vitesse du son; $f(\lambda')$ est de l'ordre de un. Ceci conduit à un T_1 qu'on montre être donné par

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{n\pi u^3}\int_{\omega_c}^{\Omega} d\omega \frac{[e^{\gamma(\omega-\omega_e)} + e^{\gamma\omega}]\,\omega^2}{(e^{\gamma(\omega-\omega_e)} - 1)(e^{\gamma\omega} - 1)}\int_0^{\pi} d\lambda' A\left(\frac{\omega}{u}, \frac{\omega - \omega_e}{u}, \lambda'\right)\sin\lambda'. \tag{4}$$

Pour déterminer le libre parcours moyen $\Lambda_e(\omega, T) = \alpha(k)/(\partial f_k^0/\partial T)\,\nabla T$ d'un phonon ω dû à sa diffusion Raman, on résoudra (E) par approximations successives, l'approximation d'ordre zéro correspondant à $\omega_e = 0$. On obtient ainsi pour $\Lambda_e(\omega, T)$ un développement en puissances de $\gamma\omega_e$:

$$\Lambda_e(\omega, T) = \Lambda_e^{(0)}(\omega) + (\gamma\omega_e)^2\Lambda_e^{(2)}(\omega, T) + \ldots, \qquad \omega > \omega_e. \tag{5}$$

Le terme linéaire en $\gamma\omega_e$ est nul. $\Lambda_e^{(0)}(\omega)$ correspond à une diffusion *élastique* des phonons et constitue donc une excellente approximation pour $\gamma\omega_e \ll 1$. On trouve que

$$\Lambda_e^{(0)}(\omega) \simeq \frac{8\pi}{3nJ}\frac{M^2 u^8}{\hbar^2 F_2^2 |S|^2}\frac{1}{\omega^4}, \qquad F_2 = \frac{\partial^2 F}{\partial r^2}\delta r^2. \tag{6}$$

Pour $\gamma\omega_e \ll 1$, (4) donne, en y substituant (3)

$$\frac{1}{T_1} \simeq \frac{9I\hbar^2 F_2^2 |S|^2}{8\pi^3 M^2 u^{10}}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^7 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^6\,dx; \qquad I = \int_0^{\pi} f(\lambda')\sin\lambda'\,d\lambda', \tag{7}$$

θ est la température de Debye, $\hbar\Omega = k\theta$. Comparant (6) et (7),

$$\Lambda_e^{(0)}(\omega) \simeq \frac{3IT_1}{n\pi^2 u^2 J\omega^4}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^7 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^6\,dx; \qquad J = \int_0^{\pi} f(\lambda')[1 - \cos\lambda']\sin\lambda'\,d\lambda'. \tag{8}$$

Pour I = J, on peut résoudre (E) rigoureusement, il vient [2]

$$\frac{1}{\Lambda_e(\omega, T)} = \frac{2\pi I}{u}\left[\frac{\eta_1\Phi(\omega_{k'}, T)\,A(k, k', \lambda')}{f(\lambda')} + \frac{\eta_2\Psi(\omega_{k''}, T)\,A(k, k'', \lambda'')}{f(\lambda'')}\right] \tag{9}$$

où $\eta_1 = 1$, $\eta_2 = 1$ pour $\omega_e \leq \omega \leq \Omega - \omega_e$; $\eta_1 = 1$, $\eta_2 = 0$ pour $\Omega - \omega_e < \omega < \Omega$; $\eta_1 = 0$, $\eta_2 = 1$ pour $0 < \omega < \omega_e$.

5. Soit $\Lambda_0(\omega)$ le libre parcours moyen qu'aurait un phonon ω en l'absence de couplage spin-phonon, c'est-à-dire si $A = 0$. A basse température où les processus « Umklapp » sont négligeables, admettons en première approximation que seules contribuent à $\Lambda_0(\omega)$ des collisions élastiques. Comment alors composer Λ_e et Λ_0 pour obtenir le libre parcours moyen *global* $\Lambda(\omega, T)$? Lorsque la diffusion paramagnétique Raman est élastique ($\gamma\omega_e \ll 1$) ou lorsque $I = J$, on montre qu'on a rigoureusement

$$\Lambda^{-1}(\omega, T) = \Lambda_0^{-1}(\omega) + \Lambda_e^{-1}(\omega, T).$$

Dans le cas général, on a pour Λ un développement en puissance de $\gamma\omega_e$

$$(10) \qquad \Lambda(\omega, T) = \Lambda^{(0)}(\omega) + (\gamma\omega_e)^2\Lambda^{(2)}(\omega, T) + \ldots, \qquad \omega > \omega_e,$$

où $\Lambda^{(2)}(\omega, T)$ *contient non seulement* $\Lambda_0(\omega)$ *mais également ses deux premières dérivées par rapport à* ω. *Déduit rigoureusement de l'équation de transport des phonons, ce résultat met en relief la complexité du problème fondamental de la composition des résistivités thermiques dues à des collisions inélastiques* et permet de douter du bien-fondé théorique du modèle de Callaway ([3]) dont le succès, en certains cas particuliers, est pourtant indéniable.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

([1]) H. M. ROSENBERG et B. SUJAK, *Phil. Mag.*, 5, 1960, p. 1299.

([2]) Pour $\gamma\omega_e > 1$, il faut tenir compte dans le calcul de la résistivité thermique non seulement des processus Raman, mais aussi de ceux dans lesquels deux phonons sont simultanément absorbés ou émis, ainsi que des processus directs (J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3653).

([3]) J. CALLAWAY, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1046.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude au spectromètre de masse de l'hydrogène diffusé par le palladium.* Note de M. **Pham Dinh-Hoï**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Selon l'hypothèse généralement admise, l'hydrogène diffuse dans le palladium sous forme protonique, et les protons sont, dans le réseau du palladium, quasi libres (1). Une incertitude demeure cependant, quant à la nature sous laquelle l'hydrogène quitte le métal. Pour certains auteurs, l'hydrogène sort du métal sous forme de particules neutres (2). D'autres ont signalé (3) que le système H-Pd donne une émission thermoionique constituée seulement de protons ou bien également d'ions moléculaires.

2. Le spectromètre de masse employé est un appareil classique du type à champ magnétique sectorial de 90°. La source d'ions a une structure type Nier (4) légèrement modifiée (*fig.* 1). La chambre d'ionisation est constituée par l'espace équipotentiel compris entre les électrodes *a* et *b* portées à + 2 000 V par rapport à la terre. Un bombardement électronique peut être obtenu grâce au filament *f* en tungstène; les électrons sont recueillis à la sortie de la chambre par la trappe *t* portée à + 2 075 V. L'ensemble des trois électrodes *c*, *d* et *e* dont la dernière est mise à la terre, forme une lentille électrostatique destinée à extraire les ions de la chambre, les accélérer, et les focaliser sur la fente de sortie de la source. Le dispositif collecteur d'ions comprend : une première électrode reliée à la terre; une cage de Faraday à un potentiel pratiquement nul; une électrode intermédiaire portée à — 23 V pour empêcher l'émission d'électrons secondaires par le collecteur sous l'impact d'ions. L'appareil permet de mesurer des intensités ioniques de 10^{-9} à 10^{-13} A, grâce à un montage électrométrique et amplificateur à courant continu à contre-réaction totale.

L'élément diffuseur est un tube osmotique en palladium en forme de U ouvert aux deux extrémités, de diamètre intérieur 1,5 mm et d'épaisseur 0,1 mm (*fig.* 1). Ses extrémités sont brasées sur des tubes de cuivre plus épais par l'intermédiaire de tubes en kovar. Ce dispositif permet à la fois de réaliser à l'intérieur du tube une atmosphère d'hydrogène avec ou sans écoulement, et de chauffer directement le tube par passage d'un courant électrique. Un thermocouple chromel-alumel à soudure chaude aplatie appliquée contre la base de l'U et attachée à celle-ci par un fil fin en cuivre, mesure la température du diffuseur dans sa zone médiane. Un cylindre en tantale mince, porté au potentiel de la chambre d'ionisation, permet de recueillir seulement les particules diffusées par la région médiane du tube de palladium où la température est sensiblement uniforme. Le point milieu de ce tube est porté à une tension pouvant varier

de o à + 4 V par rapport à la chambre. L'hydrogène du réservoir est admis dans le diffuseur après avoir traversé un système de purification et un piège plongé dans l'azote liquide.

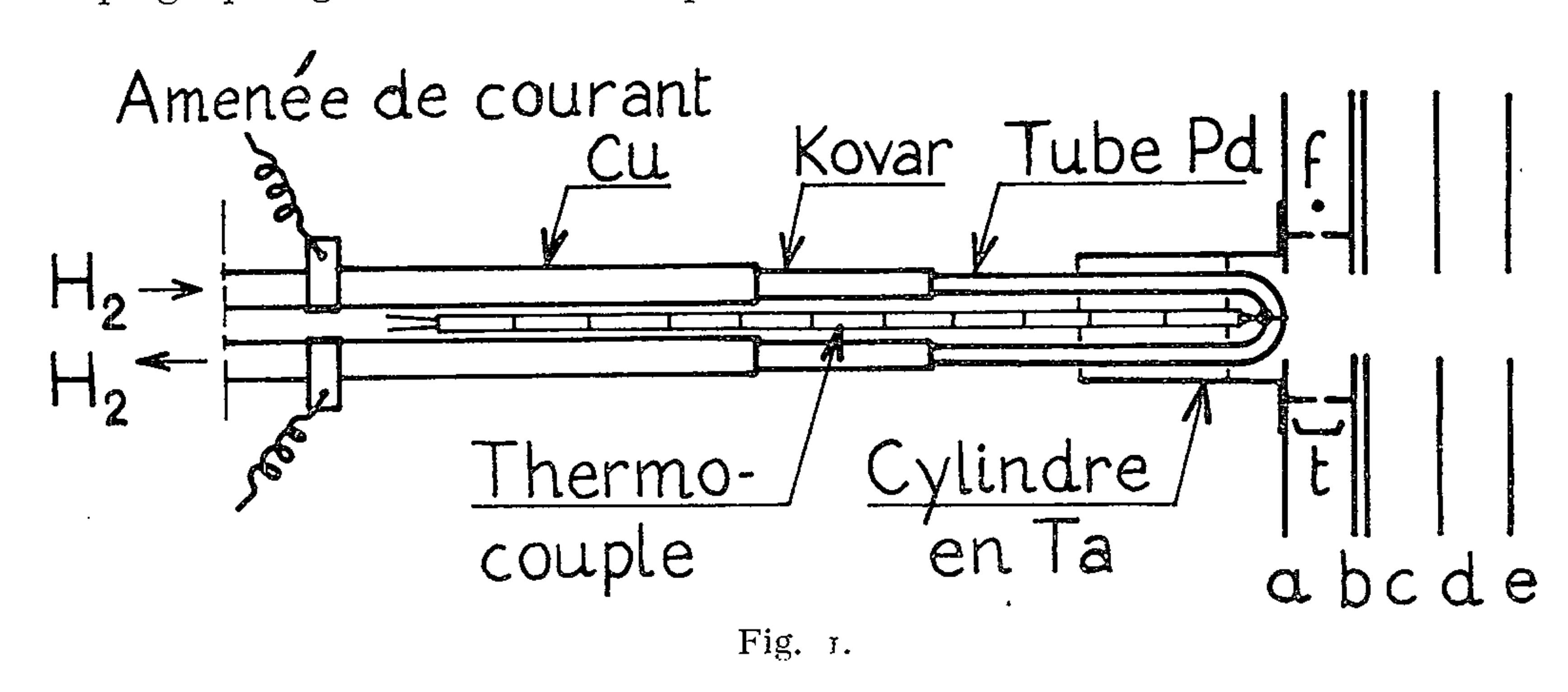


Fig. 1.

3. Les résultats que nous allons énoncer ont été obtenus, sauf indication contraire, en laissant les champs électriques constants et en balayant le champ magnétique $\mathcal{H}$. On sait que, dans ces conditions, $\mathcal{H}^2$ est proportionnel à M/e, si M désigne la masse et e la charge de l'ion capté au collecteur. Le débit d'écoulement de l'hydrogène à l'intérieur du tube diffuseur était de 400 cm³/mn.

a. Expériences sans bombardement électronique des particules diffusées. — Des expériences ont été effectuées lorsque la région utile du tube en palladium était portée successivement à 300, 350, 400 et 500°C, sans utiliser le bombardement électronique. Au cours de la diffusion d'hydrogène, nous n'avons observé aucun pic relatif à ce gaz. L'émission directe d'ions H, atomiques ou moléculaires, semble donc exclue pour les sources fonctionnant entre 300 et 500°C.

b. Expériences avec bombardement électronique. — La figure 2 représente le spectre de masse de l'hydrogène diffusé à 310°C et bombardé par des électrons d'énergie 120 eV. Le courant électronique recueilli à la trappe était voisin de 30 μA. On constate la présence de trois pics nets pour $M/e = 1$, 2 et 3 qui correspondent respectivement aux ions H^+, H_2^+ et H_3^+, et d'un pic plus large pour $M/e = 1/2$. Nous avons vérifié leurs positions relatives en laissant cette fois le champ magnétique $\mathcal{H}$ constant et en faisant varier la tension d'accélération V des ions. M/e est, dans ce cas, inversement proportionnel à V. Pour $\mathcal{H} = 283$ G par exemple, les pics relatifs à $M/e = 1/2$, 1, 2 et 3 apparaissent respectivement à V = 1850, 925, 463 et 308 V.

Les ions moléculaires H_2^+ qui sont prépondérants, étaient à prévoir. Les protons proviendraient d'une dissociation d'ions moléculaires instables immédiatement après leur formation ([3]). Le pic à $M/e = 1/2$ est asymétrique, son étalement à la base est beaucoup plus grand que pour les

autres; il serait dû aux ions H^+ résultant de la dissociation de certains ions H_2^+ métastables ([6]) pendant leur transit entre la sortie de la source d'ions et l'entrée dans le champ magnétique analyseur. Quant aux ions H_3^+, on admet ([7]) généralement la réaction de formation : $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$. La figure 3 montre le spectre de masse de l'hydro-

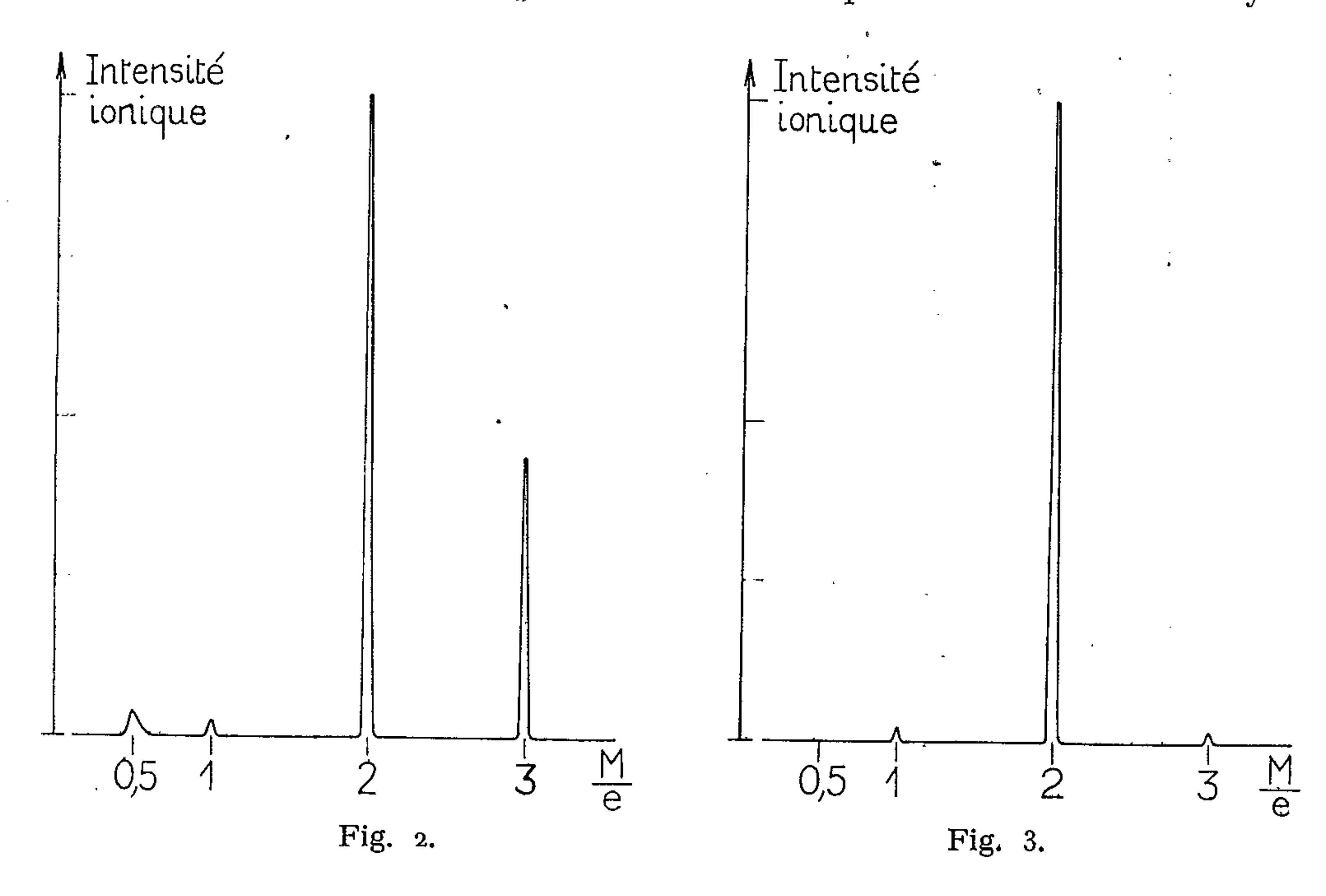


Fig. 2. Fig. 3.

gène que nous avons obtenu en injectant ce gaz de façon classique et où l'on remarque un très faible pic (H_3^+) et l'absence du pic à $M/e = 1/2$; le débit d'injection était réglé de manière à avoir pour le pic le plus élevé (H_2^+) la même intensité que précédemment. La comparaison des figures 2 et 3 semble indiquer que la grande intensité des ions H_3^+ et l'existence des ions à $M/e = 1/2$ observées au cours de la diffusion, seraient dues à un effet lié à la diffusion elle-même.

(1) I. Isenberg, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 736; R. E. Norberg, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 745.

(2) R. G. Stansfield, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 34, 1938, p. 120.

(3) C. H. Bachman et P. A. Silberg, *J. appl. Phys.*, 29, 1958, p. 1266.

(4) A. O. Nier, *Rev. Sc. Instr.*, 18, 1947, p. 398.

(5) H. S. W. Massey et E. H. S. Burhop, *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 1952, p. 245.

(6) N. N. Tounitzky, R. M. Smirnova et M. V. Tikhomirov, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 101, 1955, p. 1083.

(7) R. N. Varney, *Proc. 5th Internat. Confer. on Ionization Phenomena in Gases*, Munich, 1, 1961, p. 42 (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1962).

(*Institut d'Électronique de l'Université de Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de la structure cristalline de l'argenti-dithiocyanate de potassium.* Note (*) de M. **Henri Chateau**, Mlle **Anne de Cugnac** et Mme **Bernadette Cerisy**, présentée par M. Georges Champetier.

J. Hull (1) en 1850 et H. W. Foote (2) en 1903 ont signalé l'existence d'un sel double (SCNK-SCNAg). V. J. Occleshaw (3) en 1932 l'a séparé à l'état solide et indiqué que sa structure est probablement orthorhombique. R. Collongues (4) le considère, non comme un sel double, mais comme un sel complexe cristallisé : $Ag(SCN)_2K$.

Afin d'obtenir des renseignements complémentaires, on a entrepris une étude au cours de laquelle de gros cristaux de ce sel ont été préparés par refroidissement d'une solution saturée, et analysés. On a mesuré leur densité et déterminé, par goniométrie et par diffraction de rayons X, la classe de symétrie et les paramètres cristallins du composé.

En refroidissant lentement une solution de SCNK 5 M saturée à 70° en NO_3Ag, on a obtenu des cristaux réguliers de 1 à 3 mm de côté. La plupart sont tabulaires, et leur face de grand développement a la forme d'un losange tronqué.

L'analyse chimique de ces cristaux montre qu'ils répondent à la formule $[Ag(SCN)_2K]_n$.

Leur densité à 25°C, mesurée par rapport à l'eau à 4°C est de $2{,}630 \pm 0{,}008$.

L'observation des répétitions des faces et la mesure des angles dièdres indiquent que ces cristaux appartiennent à l'holoédrie du système orthorhombique $(2/m, 2/m, 2/m)$. Les faces observées sont les suivantes : p (001), b_1 (111), h_1 (010), e_1 (011) et quelquefois e_2 (012).

La connaissance des valeurs des angles plans et des angles dièdres permet également de calculer approximativement les rapports des trois paramètres, on trouve ainsi :

$$\frac{b}{a} \simeq 1{,}63, \qquad \frac{c}{a} \simeq 2{,}71.$$

L'étude aux rayons X complète ces renseignements et confirme les résultats de l'observation directe et des mesures goniométriques; en effet :

1° Les diagrammes de Laüe mettent en évidence trois plans de symétrie perpendiculaires deux à deux, caractéristiques du système orthorhombique.

2° Les diagrammes de cristal tournant autour des trois axes perpendiculaires à ces plans fournissent les valeurs absolues des trois paramètres :

$$a = 6{,}63\ \text{Å} \pm 0{,}02, \qquad b = 10{,}8\ \text{Å} \pm 0{,}1, \qquad c = 17{,}95\ \text{Å} \pm 0{,}1.$$

3° Les diagrammes Debye-Scherrer obtenus à partir de cristaux broyés et tamisés donnent

$$a = 6,60\ \text{Å} \pm 0,1, \qquad b = 10,90\ \text{Å} \pm 0,15, \qquad c = 18,10\ \text{Å} \pm 0,2.$$

En moyenne pondéré on peut admettre que

$$a = 6,63\ \text{Å} \pm 0,05, \qquad b = 10,83\ \text{Å} \pm 0,1, \qquad c = 18,00\ \text{Å} \pm 0,1.$$

Le volume de la maille élémentaire est de $(1292 \pm 30)\ \text{Å}^3$.

Si l'on admet que chaque maille comporte huit motifs $Ag(SCN)_2K$, la densité théorique est de $2,70 \pm 0,06$.

La différence relativement faible entre cette valeur et la valeur expérimentale est explicable par la présence de défauts visibles dans les cristaux étudiés (inclusions de solution mère, etc.).

4° L'étude des diagrammes Debye-Scherrer et de cristal tournant devrait permettre également la détermination du groupe spatial. Malheureusement, en raison du resserrement rapide des raies en fonction de l'angle de Bragg, il devient très vite impossible d'affirmer qu'une tache d'indices donnés est sûrement éteinte. Aussi les conditions d'extinction systématique sont-elles difficiles à déterminer. Néanmoins, il est très probable que le groupe spatial est D_{2h}^3 ou D_{2h}^8.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) J. Hull, *Lieb. Ann.*, 76, 1850, p. 93.

(2) H. W. Foote, *Amer. Chem. J.* (Baltimore), 30, 1903, p. 341.

(3) V. J. Occleshaw, *J. Chem. Soc.*, 2, 1932, p. 2404.

(4) R. Collongues, *Nouveau traité de Chimie minérale de* P. Pascal, III, Masson et Cie, Paris, 1957, p. 636.

(*Laboratoire de Recherches Kodak-Pathé,*
30, *rue des Vignerons, Vincennes, Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence du pH et de la formation de complexes sur l'oxydation anodique de l'amalgame de gallium.* Note (*) de Mme **Mylène Bréant** et M. **Jean-Claude Merlin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont étudié le pouvoir réducteur de l'amalgame de gallium par chrono-ampérométrie linéaire en utilisant un amalgame dilué comme électrode à goutte pendante. Ils ont mesuré le potentiel $E_{1/2\,an.}$ en fonction du pH en utilisant des solutions-tampon non complexantes. De pH 0 à 2, les courbes sont déformées par la réduction des ions H^+; de pH 2 à 3, 5, le potentiel de demi-vague est constant et égal à —0,73 ± 0,01 V/E. C. S. Il décroît de —0,050 V/un. pH entre pH 3, 5et 10, puis de —0,095 V/un.pH jusqu'à pH 14. En présence d'ions complexants, l'abaissement du potentiel de demi-vague peut atteindre 480 mV.

Au cours d'une étude sur la prévision des propriétés réductrices des amalgames liquides à l'aide de leurs courbes intensité-potentiel d'oxydation, nous avons mis en évidence la variation du potentiel de demi-vague anodique ($E_{1/2\,an.}$) de l'amalgame de gallium en fonction du pH de la solution en contact avec cet amalgame.

Nous avons étudié la dissolution anodique de l'amalgame par chrono-ampérométrie linéaire selon la méthode que nous avions précédemment mise au point pour l'étude de l'amalgame de zinc ([1]) et que nous avons déjà utilisée pour l'étude de l'amalgame d'indium ([2]).

Nous avons tracé les courbes $i = f(E)$ au polarographe enregistreur M. E. C. I. avec une variation continue du potentiel de 160 mV/mn.

Nous avons utilisé la cellule M. E. C. I. du type H et un montage à deux électrodes : une électrode de référence (cathode) au calomel et au chlorure de potassium saturé (E. C. S.) et une électrode indicatrice à goutte pendante d'amalgame ([1]) qui joue le rôle d'anode; l'amalgame utilisé, dont la concentration en gallium est environ 10^{-2} N, est obtenu par électrolyse à courant constant d'une solution de chlorure de gallium saturée de chlorure de potassium très pur du commerce sur cathode de mercure. Les compartiments anodique (solution étudiée) et cathodique (KCl saturé) de la cellule sont séparés par un joint d'agar-agar et un verre fritté.

Le point essentiel de cette étude réside dans le choix des solutions-tampon utilisées pour fixer le pH. Un grand nombre de tampons usuels (acétique, ammoniacal) complexent ou précipitent Ga^{3+}, ce qui ne permet pas d'étudier la seule influence des ions de l'eau H^+ et OH^-.

Nous avons finalement retenu les solutions-tampon indiquées au tableau I. La force ionique est maintenue constante et égale à 1 par addition de perchlorate de sodium. Les courbes $i = f(E)$ obtenues sont bien définies dans tous les milieux (*fig.* 1) sauf en milieu très acide où elle sont déformées par le début de la réduction des ions H^+; les potentiels de demi-vague sont reproductibles à ± 10 mV près.

TABLEAU I.

Influence du pH sur l'oxydation anodique de l'amalgame de gallium.

Solution-tampon.	pH.	$E_{1/2}$ (mV).	Pente de la courbe $E_{1/2} = f$(pH) (mV/un. log).
$HClO_4$ 10^{-2} N	2	−715 −780	0
» 3.10^{-3} N	2,45	−715 −740 −760	
» 10^{-3} N	3	−730 −735	50 ± 10
Suspension de $Al(OH)_3$ dans $NaClO_4$ M.	4,1	−750 −770	
HBO_2/BO_2^-	9,3	−1 000	
HY^{3-}/Y^{4-}	10,4	−1 055 −1 060	
NaOH 10^{-3} N	11	−1 120 −1 130	95 ± 10
» 10^{-2} N	12	−1 215 −1 225	
» 10^{-1} N	13	−1 320	
» N	14	−1 380 −1 390 −1 415	

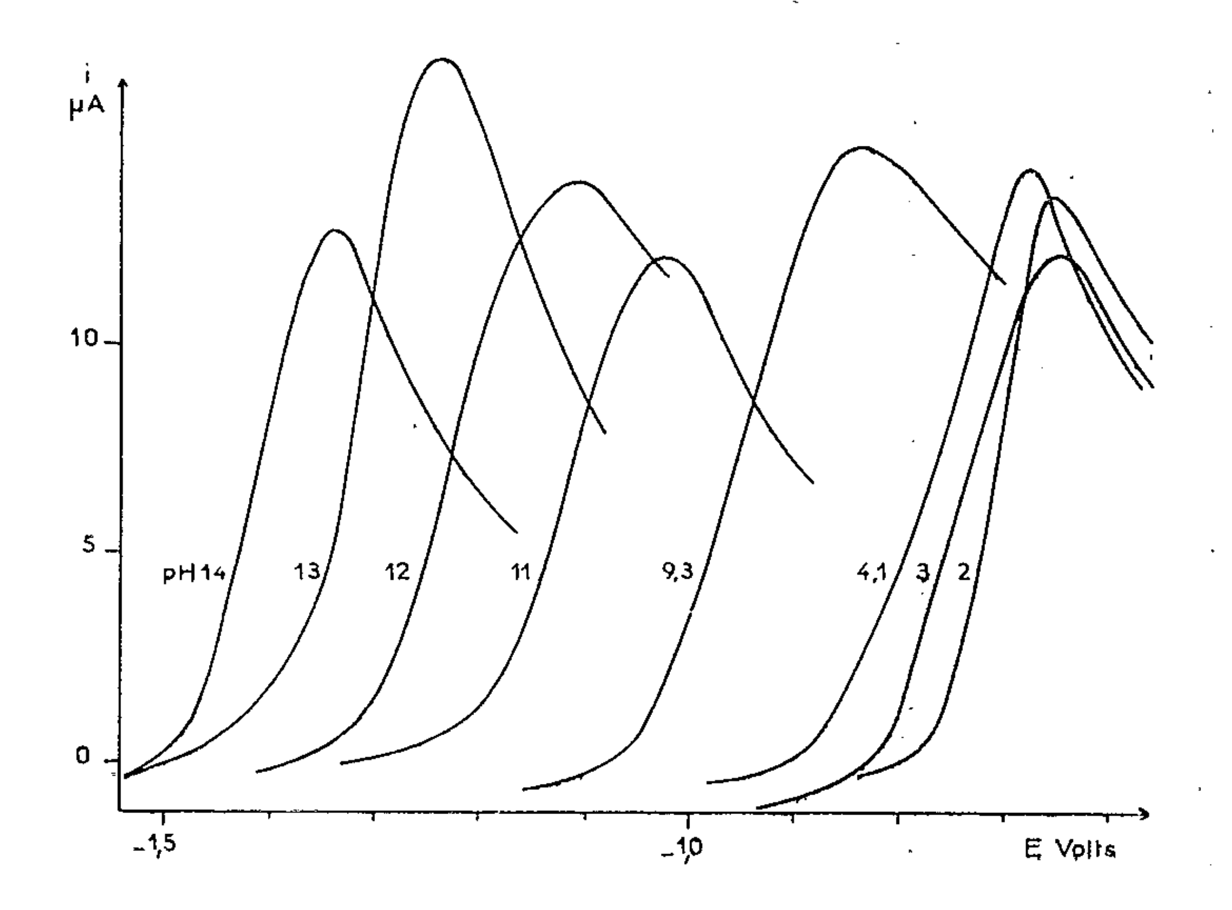


TABLEAU II.

Influence de la formation de complexes sur l'oxydation anodique de l'amalgame de gallium.

Solution-tampon.	pH.	$E_{1/2}$ (mV).	$\Delta E_{1/2}$ (mV).
HCO_2H/HCO_2^-, f. i. 1	3,7	− 860	−130
$HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$, f. i. 1	4,1	− 875	−145
$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$, f. i. 1	4,8	− 890	−160
$HC_6H_5O_7^{2-}/C_6H_5O_7^{3-}$, f. i. 1	5,5	− 960	−230
H_2Y^{2-}/HY^{3-}, f. i. 1	6,2	−1 020	−290
$H_2P_2O_7^{2-}/HP_2O_7^{3-}$, f. i. 1	6,6	− 960	−230
$NH_2{-}NH_3^+/NH_2{-}NH_2$, f. i. 1	6,9	−1 060	−330
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, f. i. 1	7,2	−1 000	−270
HCO_3^{2-}/CO_3^{2-}, f. i. 1	9,3	−1 060	−330
NH_4^+/NH_3, f. i. 1	9,3	−1 210	−480

Les valeurs $E_{1/2}$ relevées sur les chronoampérogrammes permettent de tracer la variation de $E_{1/2}$ en fonction du pH. La courbe obtenue comprend trois parties :

De pH 2 *à* 3,5, le potentiel de demi-vague est sensiblement constant et égal à $-0{,}73 \pm 0{,}01$ V. Dans ce domaine, l'amalgame de gallium est oxydé en ions Ga^{3+} en solution et le potentiel de demi-vague est indépendant du pH. $E_{1/2\,\text{an.}}$ est très supérieur au potentiel $E_{1/2\,\text{cath.}}$ ($-1{,}08 \pm 0{,}01$ V) que nous déterminons dans le même milieu, le système $Ga(Hg)/Ga^{3+}$ est donc un système lent.

De pH 3,5 à 10, la courbe $E_{1/2} = f(\text{pH})$ est une droite de pente $-0{,}05 \pm 0{,}01$ V/un. pH. L'amalgame est oxydé suivant la réaction

$$Ga(Hg) + 3OH^- + 3e \rightarrow Ga(OH_3)\downarrow$$

L'oxydation est d'autant plus facile que la concentration en ions OH^- est plus élevée et le potentiel de demi-vague est alors fonction du pH.

D'après l'équation théorique des courbes intensité-potentiel, le potentiel de demi-vague doit varier comme $-0{,}058$ pH; c'est la valeur que nous observons, aux erreurs d'expérience près.

Enfin, *de* pH 10 *à* 14, la courbe $E_{1/2} = f(\text{pH})$ est une droite de pente $-0{,}09_5 \pm 0{,}01$ V/un. pH. Dans ce domaine de pH l'amalgame est oxydé en ions gallates solubles; les formules proposées pour ces ions correspondent soit à trois ions OH^- par ion Ga^{3+} [$GaO_3H_2^-$, GaO_3H^{2-}, GaO_3^{3-} (3)], soit à quatre ions OH^- par ion Ga^{3+} [$Ga_2(OH_8)]^{2-}$ (4); d'après l'équation théorique des courbes $i = f(E)$, le potentiel de demi-vague devrait varier soit comme $-0{,}058$ pH, soit comme $-0{,}077$ pH, valeurs inférieures à celle que nous observons; le système $Ga(Hg)/Ga^{3+}$ n'est donc pas rapide en milieu alcalin.

Il est aussi possible d'abaisser le potentiel de demi-vague, à pH constant, en complexant ou en précipitant les ions Ga^{3+}. Nous avons rassemblé dans le tableau II les valeurs minimales (à force ionique 1) des potentiels de demi-vague observés dans différents milieux complexants. L'abaissement $\Delta E_{1/2}$ du potentiel de demi-vague peut atteindre 480 mV.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) Mme M. Bréant et J. C. Merlin, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2295.
(2) Mme M. Bréant et J. C. Merlin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 665.
(3) R. Fricke et K. Meyring, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 176, 1928, p. 325.
(4) H. Brintzinger et J. Wallach, *Angew. Chem.*, 47, 1934, p. 61.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 1, rue Raulin, Lyon, Rhône.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *L'influence de la température sur le module élastique des métaux ferromagnétiques.* Note (*) de MM. **André Van Neste** et **Arthur Dubé**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que le frottement intérieur et le module de cisaillement isotherme des métaux ferromagnétiques dépendent de l'amplitude de déformation d'une façon caractéristique; alors que le frottement intérieur passe par un maximum en fonction de la déformation, le module passe par un minimum. Ce comportement s'explique, au moins qualitativement, par le mouvement des parois de Bloch et la déformation d'origine magnétostrictive qui en résulte sous l'action de l'effort mécanique. Comme la mobilité de ces parois dépend de la température [([2]), ([3])], nous avons entrepris de mesurer les variations du module et du frottement intérieur en fonction de la déformation à différentes températures.

Nous avons concentré ces recherches sur du nickel de pureté commerciale (INCO « A »). Des échantillons de 0,75 mm de diamètre et de 20 cm de longueur avaient été préalablement recuits à 1000°C pendant 3 h et refroidis en fournaise. Les mesures isothermes ont été prises à l'aide d'un pendule en torsion inversé, oscillant à 2,5 c/s environ. Des essais différents ont été faits sur le même échantillon à des températures variant de —191 à 360°C.

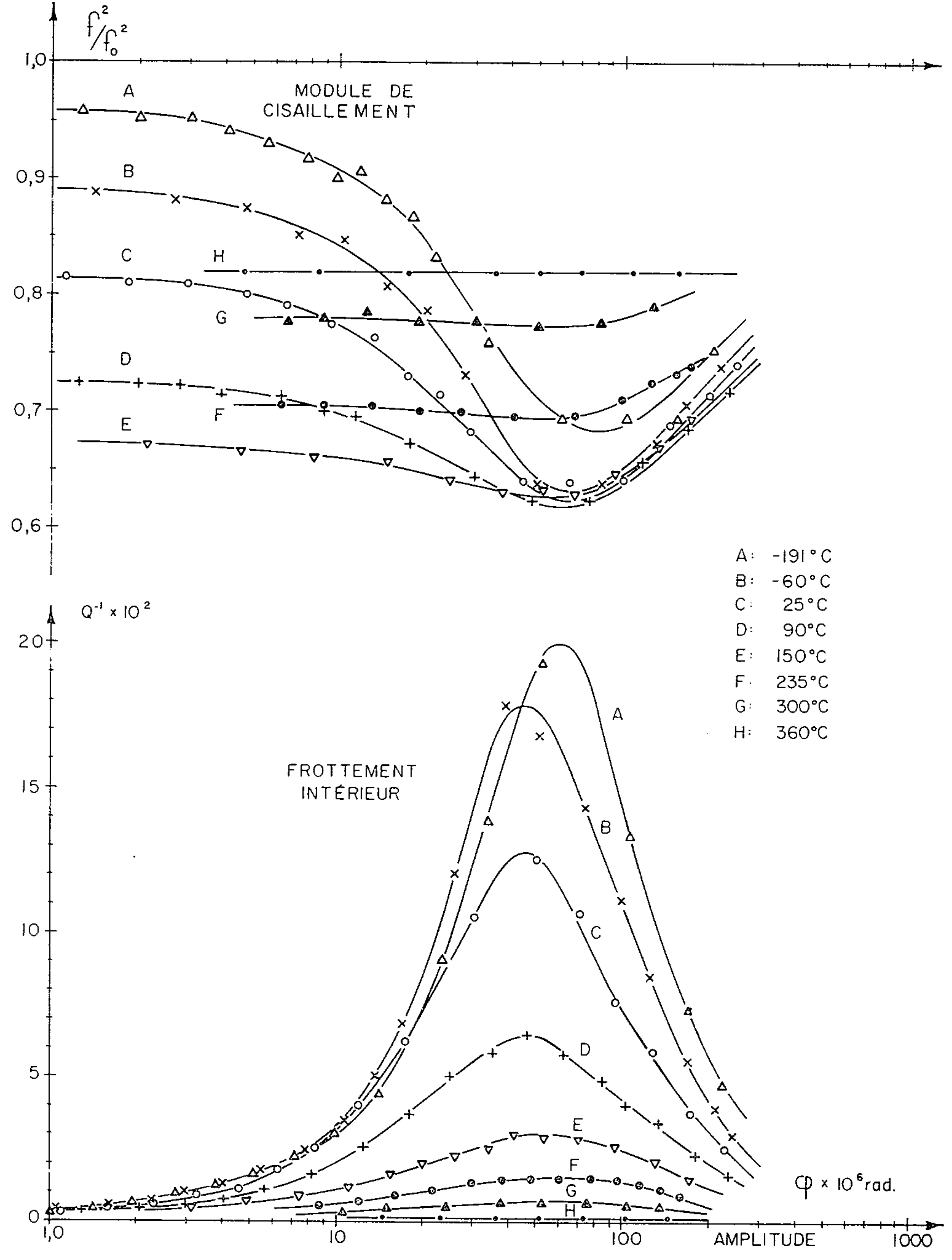
La figure 1 montre les variations du frottement intérieur et du module de cisaillement. Cette dernière quantité a été prise comme (f^2/f_0^2) où f est la fréquence mesurée et f_0, la fréquence à très faible déformation extrapolée au zéro absolu.

Les courbes de frottement intérieur ont toutes la forme d'une « cloche » de Gauss. Le maximum décroît de façon monotone avec la température. Ceci semble dû à la diminution de la force requise pour déplacer les parois de domaine à mesure que la température augmente.

D'autre part, le module se comporte de façon plus complexe et semble être plus significatif. De —191°C à environ 150°C, l'allure du module est la même que celle que nous avions rapportée dans la Note précédente ([1]). On observe toujours un minimum à environ $\varphi = 60.10^{-6}$ rad. A partir de 150°C jusqu'au point de Curie, le module dépend de moins en moins de l'amplitude de la déformation et augmente en valeur absolue. A 360°C, il devient indépendant de la déformation.

Cette variation apparemment complexe du module peut être expliquée à partir des deux faits suivants qui peuvent être déduits des variations des courbes B-H avec la température ([2]). D'abord, le déplacement des parois de Bloch se fait plus facilement, et donc à de plus faibles efforts, à mesure que la température augmente. Deuxièmement, la déformation

additionnelle d'origine magnétostrictive diminue en valeur absolue avec la température et ceci surtout dans l'intervalle qui précède la température de Curie ([3]).



Variations du frottement intérieur et du module de cisaillement avec l'amplitude de déformation à différentes températures.

Comme l'effort requis pour amorcer la déformation additionnelle décroît lorsque la température augmente, le module diminue rapidement et ceci surtout aux faibles amplitudes. Toutefois, quel que soit l'effort requis

pour déplacer les parois, le module correspondant aux grandes déformations tend à redevenir le module élastique vrai puisque la déformation additionnelle d'origine magnétostrictive devient négligeable par rapport à la déformation élastique. Dans ces conditions, on ne doit plus retrouver de défaut de module élevé. C'est pourquoi la différence entre les courbes A et E est beaucoup plus forte aux faibles qu'aux fortes amplitudes. D'autre part, comme la déformation additionnelle due à la magnétostriction diminue avec la température et devient nulle au point de Curie, on doit observer une augmentation de module qui doit ainsi devenir progressivement indépendant de la déformation. A la température de Curie, le module se comporte de façon purement élastique et devient donc complètement indépendant de la déformation.

On notera que si l'on compare nos résultats à très faible amplitude ($\varphi \simeq 1.10^{-6}$ rad) avec ceux que Köster ([4]) a obtenus avec du nickel recuit à 1000°C, les valeurs concordent raisonnablement. Toutefois, Köster n'avait pas mesuré la variation du module avec l'amplitude de déformation.

Le Conseil de Recherches pour la Défense (DRB 7510-26) a fourni les fonds nécessaires pour cette recherche.

(*) Séance du 10 septembre 1962.
(1) A. Van Neste et A. Dubé, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4024.
(2) R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, p. 273.
(3) W. Döring, *Z. Physik*, 103, 1936, p. 560.
(4) W. Köster, *Z. Metallkunde*, 35, 1943, p. 57.

(*Université Laval, Québec, Canada.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la ramification du polystyrène au moyen d'un catalyseur coloré.* Note (*) de MM. **Herman Kämmerer**, **François Rocaboy** et **Werner Kern**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation radicalaire du styrène, en présence du peroxyde de *p*-phénylazobenzoyle comme catalyseur marqué, permet de déterminer le nombre de groupes terminaux fixés sur les chaînes du polymère [1]. La réaction de rupture résultant de la combinaison de deux radicaux, les molécules de polystyrène renferment généralement deux groupes terminaux [[2], [3]]. La ramification résultant, selon Flory [4], d'une réaction de transfert sur les chaînes macromoléculaires, nous avons cherché à mettre en évidence la réaction de transfert sur le polymère en branchant, sur les chaînes de ce dernier, des chaînes latérales portant des groupes terminaux marqués.

Première polymérisation : préparation de polymères marqués.— Ceux-ci sont obtenus en polymérisant le styrène en présence de peroxyde de *p*-phénylazobenzoyle. Le tableau I résume les conditions de polymérisation et indique la viscosité intrinsèque des polymères, mesurée à 20°C dans le toluène.

Tableau I.

Préparation du polystyrène coloré.

Polymère n°	Peroxyde (%)	Température de polymérisation (°C)	Taux de conversion (%)	$[\eta]$ (cm³.g⁻¹)
(V)	5	100	8.2	28
(VI)	5	100	9.4	26

Après une soigneuse purification destinée à faire disparaître toute trace de peroxyde, les deux polymères sont soumis au fractionnement afin d'éliminer les fractions ayant un poids moléculaire élevé.

Le tableau II indique les viscosités respectives des deux fractions obtenues pour chaque polymère.

Tableau II.

Fractionnement du polystyrène coloré.

Polymère (V). Fraction.	$[\eta]$ (cm³.g⁻¹).	%.	Polymère (VI). Fraction.	$[\eta]$ (cm³.g⁻¹).	%.
F_1	51	7	F_1	19	11
F_2	26	93	F_2	23	89

Seules les fractions F_2 seront prises en considération au cours de cette étude. Les poids moléculaires étant inférieurs à 50 000 nous admettons d'après les résultats publiés précédemment que chaque molécule de polystyrène renferme deux groupes terminaux [([1]), ([3])].

Deuxième polymérisation : préparation de polymères ayant un poids moléculaire élevé. — Cette seconde polymérisation, en présence des fractions F_2 des polystyrènes colorés précédents permet d'obtenir des polymères ayant des poids moléculaires environ 10 fois supérieurs à ceux obtenus dans la polymérisation précédente. Elle peut être thermique ou radicalaire, le catalyseur devant, dans ce dernier cas, ne présenter aucune coloration. Les conditions de polymérisation sont rassemblées dans le tableau III.

TABLEAU III.

Polymérisation du styrène en présence d'un polystyrène coloré.

Polymérisation n°	Monomère (g).	Polymère additionné. n°	Polymère additionné. poids (g).	Peroxyde de benzoyle (mg).	Température (°C).	Quantité polymérisée (g).	Conversion (%).
(XV *c*)............	17,25	VF_2	5	0	110	8,805	51
(XVIII *d*).........	17,25	VI F_2	5	0	110	8,281	48
(XI *c*).............	17,25	VF_2	5	50	50-60	7,983	46,2
(XX *d*)...........	17,25	VI F_2	5	50	50-60	7,119	41,3

Séparation par précipitation fractionnée du polymère ajouté lors de la deuxième polymérisation et fractionnement simultané du second polymère. — Les divers échantillons de polystyrène obtenus au cours de la seconde polymérisation sont soumis à un premier fractionnement qui permet d'isoler, du reste du polymère, les molécules ayant un poids moléculaire élevé. Nous avons utilisé le système toluène-méthanol avec une concentration en polymère de 0,3 %. Dans chacun des cas, la première fraction isolée (10-15 %) est de nouveau fractionnée, la concentration étant cette fois de 0,1 %. Une série de tests, effectués parallèlement avec un mélange de polymères comprenant 20 parties en poids de polystyrène incolore $(\overline{M_w} = 7.10^5)$ et 80 parties en poids de polystyrène coloré $(\overline{M_w} = 46.10^3)$ nous a permis de nous assurer de l'efficacité de cette méthode de fractionnement : les premières fractions de polymère recueillies (poids moléculaires élevés) ne renferment aucune trace de polymère coloré après la deuxième opération.

Mise en évidence par colorimétrie des réactions de transfert sur le polymère. — On sait que les produits de décomposition du peroxyde de *p*-phénylazobenzoyle, utilisé comme catalyseur dans la première polymérisation (chaînes courtes), sont fixés sur les chaînes de polystyrène par des liaisons de covalence. Ces groupes terminaux présentent deux maximums d'extinction très nets : l'un à 450 mμ, l'autre à 326 mμ.

Au cours de la seconde polymérisation, conduisant à la formation de chaînes longues, une réaction de transfert sur le polymère peut intervenir conformément au schéma connu. Un atome d'hydrogène peut être arraché à une molécule, laquelle se comporte alors comme un radical susceptible d'initier la polymérisation. Dans le cas de réaction de transfert, certaines chaînes de polymères ayant un poids moléculaire élevé seront caractérisées par la présence de chaînes latérales courtes.

Lorsqu'on examine, dans le visible et l'ultraviolet, les premières fractions de polymère isolées suivant la méthode précédente, on observe une extinction très nette. L'influence du polymère sur l'extinction est compensée par une solution de polymère incolore (même concentration et poids moléculaire du même ordre de grandeur). L'extinction observée dans ces conditions est due à la présence de groupes colorés incorporés dans les chaînes du polymère obtenu au cours de la deuxième polymérisation. L'incorporation de groupes colorés dans les chaînes ayant un poids moléculaire très élevé résulte d'une réaction de transfert sur le polymère au cours de la polymérisation.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) H. Kämmerer, F. Rocaboy et W. Kern, *Makromol. Chem.*, 51, 1962, p. 220.

(2) J. L. Bevington, H. W. Melville et R. P. Taylor, *J. polym. Sc.*, 14, 1954, p. 463.

(3) H. Kämmerer, F. Rocaboy, K. G. Steinfort et W. Kern, *Makromol. Chem.*, 53, 1962, p. 80.

(4) P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 247.

(*Institut für Organische Chemie, Mainz.*)

RADIOCHIMIE. — *Action des rayons X de* 40 kV *sur des solutions d'eau oxygénée dans l'eau, dans des tubes de faible contenance.* Note (*) de MM. **Djafar Sirousse-Zia** et **Pierre Mergault**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La quantité d'eau oxygénée décomposée par l'action des rayons X sur des solutions d'eau oxygénée de différentes concentrations initiales tend vers un palier quand la solution initiale est assez concentrée. Cela montre que l'ordre de la réaction globale de radiodécomposition de l'eau oxygénée varie entre 1 et 0 suivant la concentration initiale en eau oxygénée.

Les expériences ont été faites avec la méthode de travail de Mergault-Izadian [(1), (2)]. Le dosage des solutions d'eau oxygénée de concentrations inférieures à 750 μmol-g/l s'effectue au moyen du permanganate de potassium en solution aqueuse N/2 000; pour les solutions d'eau oxygénée plus concentrées, on emploie des solutions de permanganate également plus concentrées, de sorte que l'erreur relative reste à peu près constante. Les solutions d'eau oxygénée ont été préparées à partir d'une solution à 110 vol, qualité « Électro » pour analyses des Établissements Prolabo. Nous avons constaté que le rendement de radiodécomposition de l'eau oxygénée qualité « pure » Prolabo, est égal à celui de l'eau oxygénée « Électro » pour des concentrations supérieures à 0,08 mol-g/l (l'eau oxygénée « pure » est une solution à 10 vol légèrement acide, de l'ordre de N/200). L'irradiation a été faite dans deux tubes de 1 cm^3 de contenance et de 7,1 et 4,3 mm de diamètre intérieur respectivement.

L'irradiation des solutions d'eau oxygénée de concentrations 510, 750 et 1 000 μmol-g/l (*fig.* 1) montre que la vitesse de décomposition croît avec la concentration initiale. Les courbes 1 *a*, 1 *b*, 1 *c* ne se raccordent pas : cela vient du fait que, par exemple, la concentration de 750 μmol-g/l sur la courbe 1 *b* correspond à une solution homogène, tandis que cette même concentration sur la courbe 1 *a* correspond à une solution inhomogène où la « partie active » est moins concentrée (nous désignons par « partie active » la partie de la solution la plus proche de la fenêtre du tube à rayons X où la quasi-totalité des réactions sous radiation ont lieu). Un dosage partiel montre que si la concentration initiale est supérieure à la concentration d'équilibre, la partie de la solution la plus proche de la fenêtre du tube à rayons X est moins concentrée, mais cela n'est pas vrai pour tous les récipients : nous avons observé que dans un tube de 7,1 mm de diamètre intérieur et 101 mm de long, la concentration de l'eau oxygénée était toujours plus faible au fond du tube, quelle que soit la concentration initiale. Cela pourrait peut-être s'expliquer par une réaction entre les produits gazeux dégagés et l'eau oxygénée. On peut en déduire que, dans un tube où la « partie active » ne comprend pas le tube tout entier, on ne détermine qu'un rendement initial de décomposition « apparent ».

Soit y la concentration finale moyenne de l'eau oxygénée obtenue après irradiation d'une solution dont la concentration initiale était x, à dose et débits constants. $y = f(x)$ est une droite pour les concentrations assez

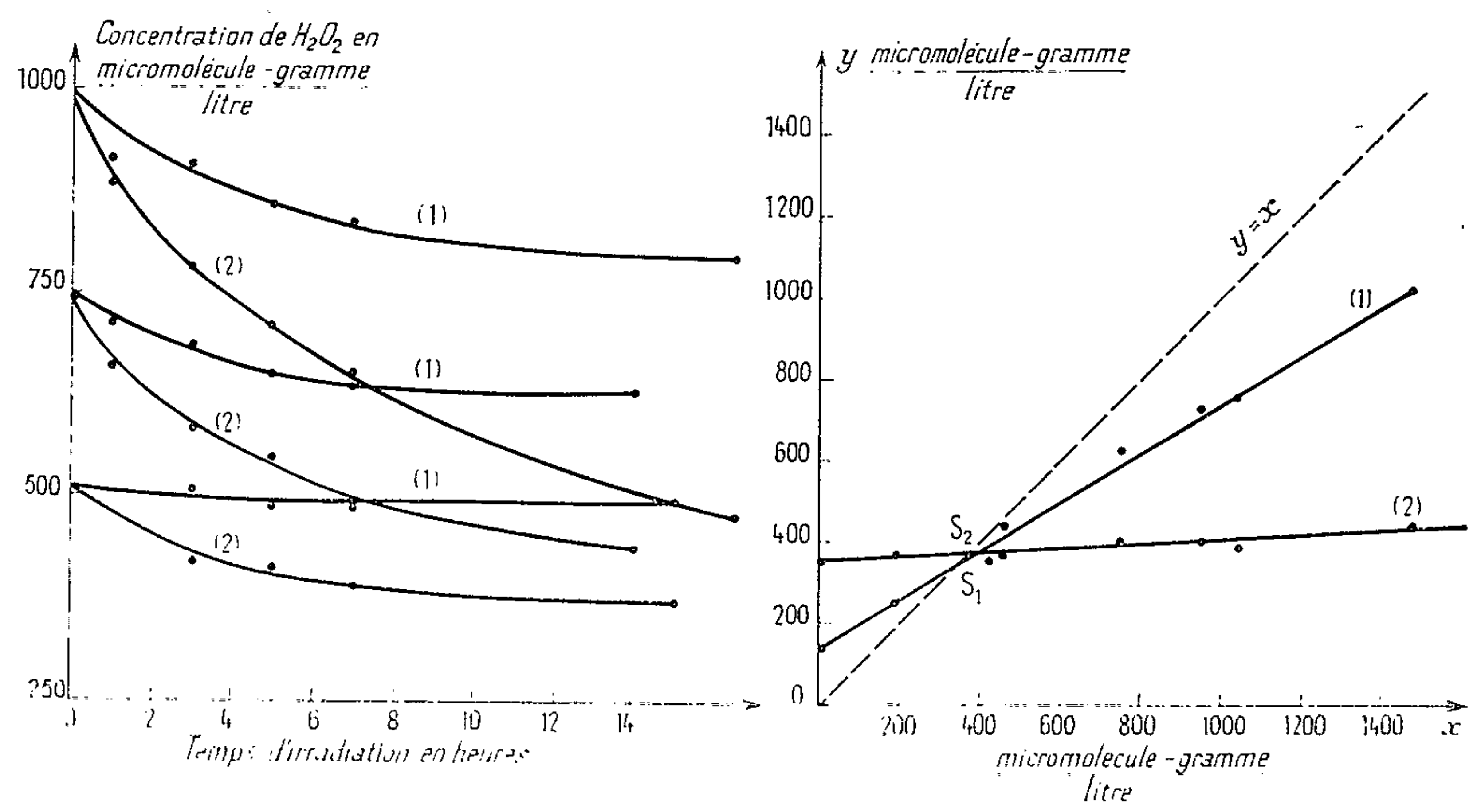


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1.

(1) Φ = 4,3 mm; D = 8 100 r/mn.
(2) Φ = 7,1 mm; D = 17 400 r/mn.

Fig. 2.

(1) Φ = 4,3 mm; D = 9 000 r/mn.
(2) Φ = 7,1 mm; D = 19 200 r/mn.

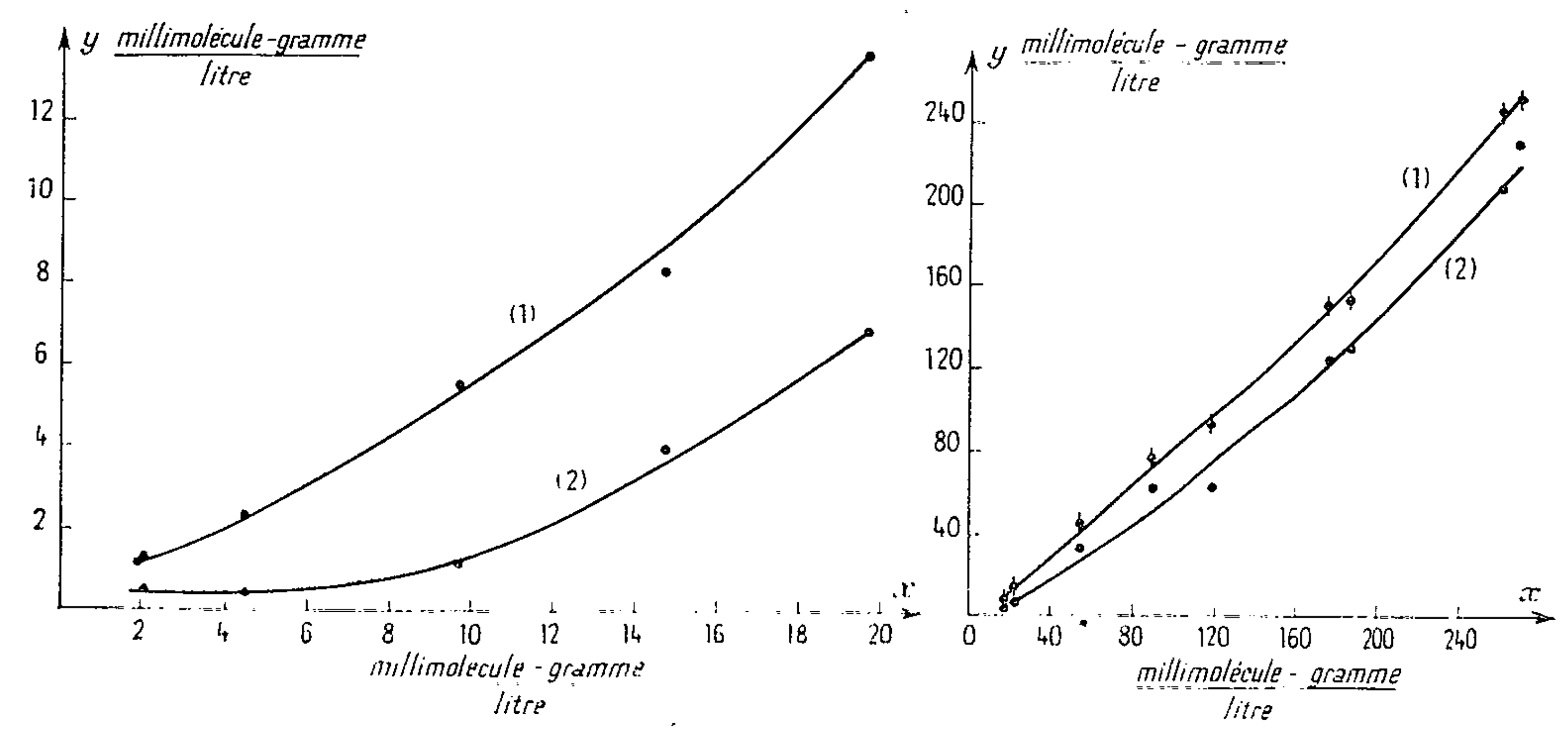


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3.

(1) Φ = 4,3 mm; D = 9 000 r/mn.
(2) Φ = 7,1 mm; D = 19 200 r/mn.

Fig. 4.

(1) Φ = 4,3 mm; D = 9 000 r/mn.
(2) Φ = 7,1 mm; D = 19 200 r/mn.

faibles (*fig.* 2). Les points S ($x = y = s$) représentent les concentrations d'équilibre, ou concentrations de saturation. A l'aide d'une trentaine d'expériences, nous avons déterminé les points S_1 et S_2 de la figure 2 qui donnent la concentration de saturation pour les deux tubes et pour des débits d'exposition de 19 200 et 9 000 r/mn.

La pente de la courbe croît quand x augmente (*fig.* 3) et tend vers 1 pour les solutions très concentrées (*fig.* 4). Cela entraîne que la variation de $x - y$ (concentration de l'eau oxygénée décomposée) en fonction de x tend vers un palier pour les fortes concentrations (*fig.* 5), ce qui veut dire

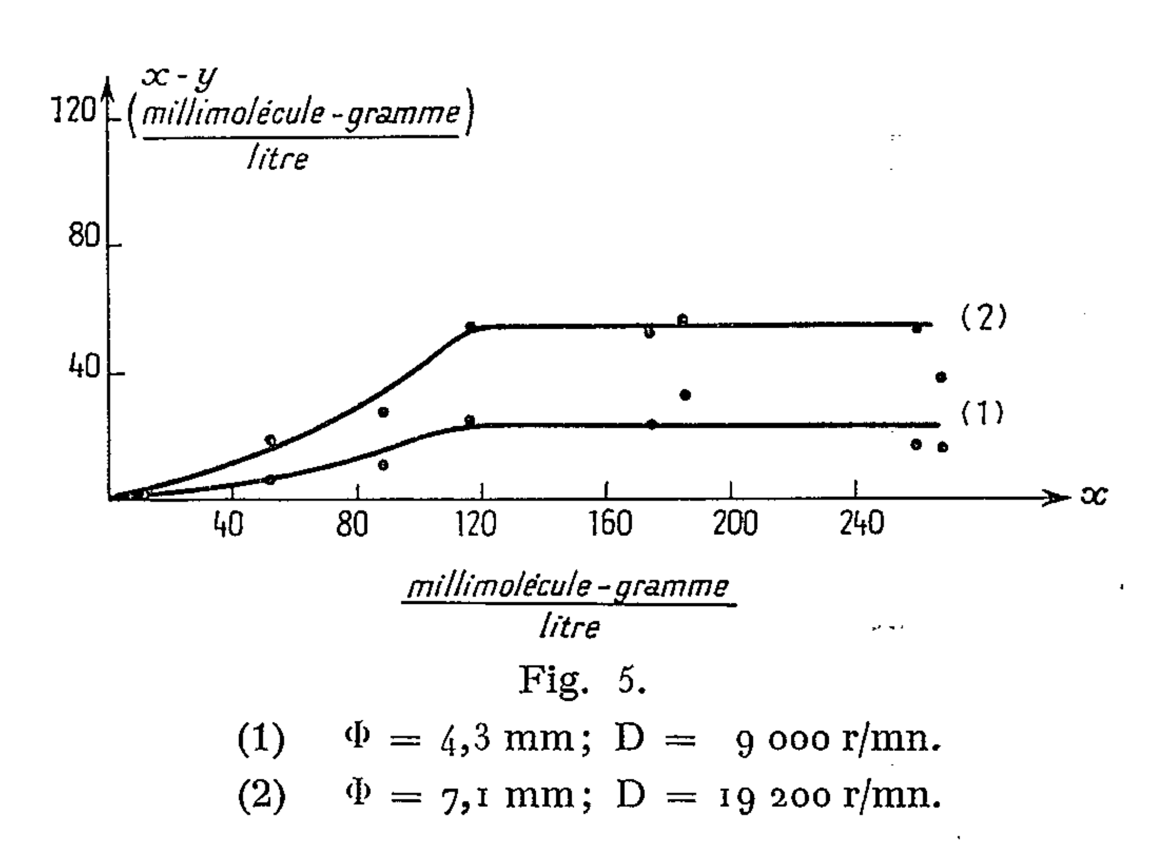


Fig. 5.

(1) $\Phi = 4{,}3$ mm; D = 9 000 r/mn.

(2) $\Phi = 7{,}1$ mm; D = 19 200 r/mn.

que les courbes de la figure 1 deviennent parallèles quand x est très grand. On peut en déduire que la vitesse de décomposition radiochimique de l'eau oxygénée est proportionnelle à la concentration initiale de l'eau oxygénée quand cette dernière est très faible, et elle est constante pour les solutions d'eau oxygénée concentrées. Les formules proposées de la forme $-(dy/dt) = \mathrm{K}\,y$ [3] ou $-(dy/dt) = \mathrm{K}\,y^{1/2}$ [4] ne peuvent donc pas expliquer ces résultats : l'ordre de la réaction est 1 pour les faibles concentrations et 0 pour les solutions concentrées. Le palier de la figure 5 montre que l'action des rayons X sur l'eau oxygénée est surtout une action indirecte.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) H. Izadian et P. Mergault, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1547.

(2) H. Izadian et P. Mergault, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2483.

(3) F. S. Dainton et J. Rowbottom, *Nature* (G. B.), 169, 1952, p. 370.

(4) E. J. Hart et M. S. Mateson, *Disc. Far. Soc.*, 12, 1952, p. 169.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement à la Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur le comportement de PH_3 pur ou dilué dans l'argon, au sein d'une onde de choc.* Note (*) de MM. **Henri Guenebaut** et **Bernard Pascat**, présentée par M. Georges Champetier.

PH_3 pur se décompose dans l'onde de choc avec formation importante de phosphore rouge et émission lumineuse visible à la réflexion seulement; dilué dans l'argon il donne, dès l'onde incidente, des chocs très lumineux dont les spectres se caractérisent par des émissions intenses et étendues de PH en particulier et P_2; la présence des bandes de OH augmente considérablement l'intensité relative I_{P_2}/I_{PH}.

Les expériences ont été réalisées dans un tube à onde de choc cylindrique de type classique ([1]) correspondant aux caractéristiques suivantes : diamètre, 5 cm; chambre haute pression (H. P.), 90 cm; chambre basse pression (B.P.), 200 cm; l'extrémité de cette chambre B. P. a été conçue de manière à assurer sur toute la section du tube une réflexion rigoureusement plane à l'onde de choc incidente. L'hydrogène a été utilisé comme gaz H. P. sous des pressions variant de 2 à 5 atm; PH_3 pur ou dilué dans l'argon comme gaz expérimental B. P. sous des pressions comprises entre 5 et 15 mm Hg; PH_3 a été préparé par action d'une solution aqueuse de potasse sur PH_4I et purifié par passages successifs à travers deux pièges refroidis à — 20 et — 55°C et une colonne déshydratante à potasse; les enregistrements spectroscopiques ont été réalisés axialement sous faible dispersion (70 Å/mm vers 3 400 Å) et sur plaque Kodak O-O.

PH_3 *pur.* — Une émission lumineuse visible n'est observée qu'à la réflexion de l'onde incidente sur l'extrémité de la chambre B. P. opposée au diaphragme. Immédiatement après l'expérience, un abondant nuage de particules de phosphore rouge en suspension se trouve localisé à cette extrémité et sur une longueur de 10 à 15 cm; la décomposition de PH_3 pur, qui par ailleurs ne paraît pas être complète, semblerait donc s'effectuer dans l'onde de choc suivant le schéma global $PH_3 \rightarrow$ P rouge + $3/2\ H_2$.

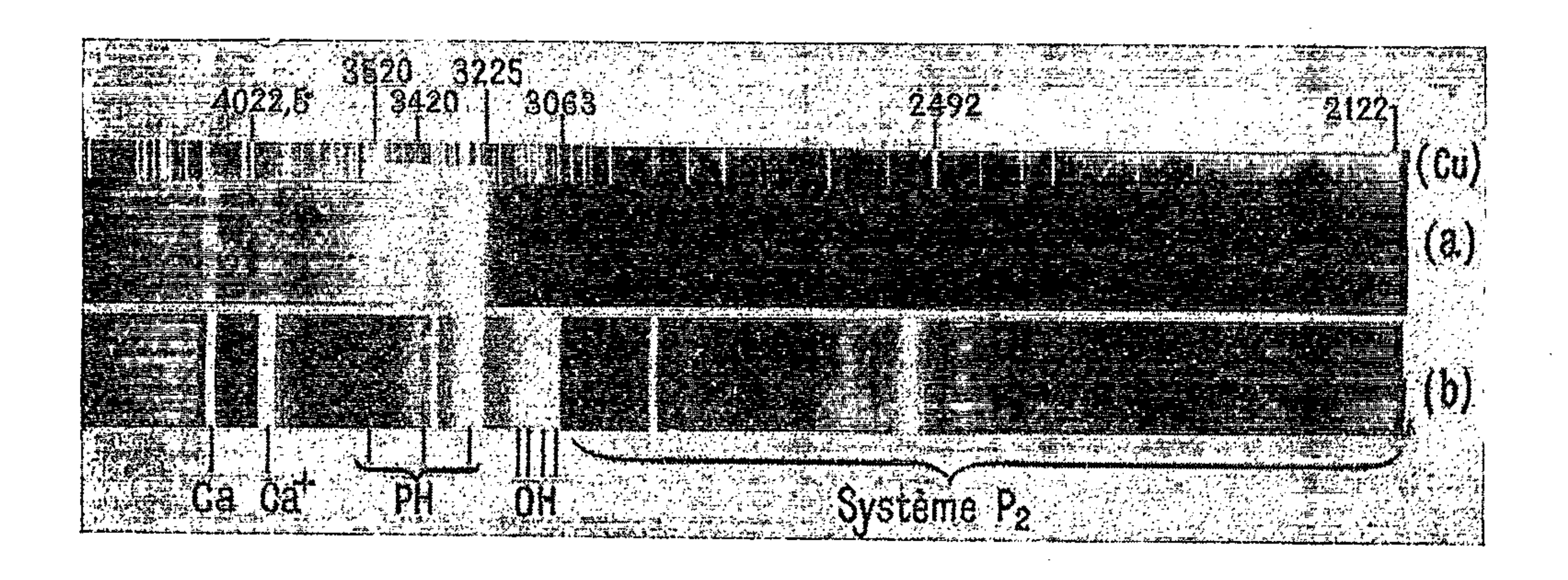
Avec PH_3 *dilué dans* 95 % *d'argon* et conservé à l'abri de la lumière, les chocs sont lumineux dès la formation de l'onde incidente; après le choc, on observe à l'extrémité du tube, un léger nuage de particules solides dont l'apparence blanchâtre laisserait penser à la formation de phosphore blanc.

Les émissions spectrales enregistrées dans ces conditions s'étendent sur tout le domaine de sensibilité des plaques utilisées; en dehors des raies parasites telles que celles de Ca, Ca^+, A et les bandes de OH, il leur correspond un système de PH et P_2 ainsi qu'un fond continu.

Entre 3 200 et 3 500 Å environ (*fig.* 1 *a*) on observe trois groupes d'émissions intenses, à structure dégradée vers l'infrarouge et présentant l'apparence de séquences vibrationnelles; leur appartenance au même émet-

teur PH ne semble laisser aucun doute et ils s'étendent respectivement de 3 200 à 3 250 Å, de 3 370 à 3 480 Å, de 3 510 à 3 610 Å avec des intensités relatives évaluées visuellement à 10, 7, 3; quelques enregistrements réalisés sous une dispersion de 35 Å/mm nous ont permis de résoudre leur structure en un certain nombre de têtes de bandes ou maximums d'intensité.

Les deux premiers groupes se situent respectivement dans les domaines d'émission des deux seules bandes actuellement connues de la transition $3\Pi_i - 3\Sigma^-$ de PH — bandes (1,0) et (0,0) voisines de 3 200 et 3 400 Å — et l'on peut effectivement y mettre en évidence les prin-



cipales têtes susceptibles d'être prévues pour ces deux bandes d'après les travaux de Nelson-Ramsay (²), Legay (³) et Kovacs (⁴) d'une part, de Ishaque et Pearse [(⁵), (⁶)] d'autre part. Cependant — et vraisemblablement, par suite de la présence de nouvelles bandes de PH et d'un effet de température élevée de réaction — d'autres têtes ou maximums d'intensité peuvent y être observées vers l'infrarouge, en particulier au voisinage des longueurs d'onde suivantes (Å) :

Premier groupe : 3 245, 3 254, 3 267, 3 282, 3 292, 3 296, 3 305, 3 315, 3 322, 3 330, 3 343 et 3 350.

Deuxième groupe : 3 368, 3 379, 3 440, 3 454, 3 462 et 3 476.

Quant au troisième groupe caractérisé par les maximums suivants : 3 524, 3 535, 3 552, 3 562, 3 570, 3 580, 3 595 et 3 609 il se situe dans un domaine où aucune émission de PH ne semble avoir été signalée jusqu'ici.

Un ensemble de manipulations est actuellement en cours pour tenter d'approfondir sur des bases plus détaillées (meilleure dispersion, exploitation des déplacements isotopiques observés avec PD_3) les caractéristiques de ces nouvelles émissions.

Le système de P_2 (*fig.* 1 *b*) moins intense que le précédent s'étend de 3 050 Å à la limite inférieure de sensibilité des plaques utilisées (∼ 2100 Å). En dehors de la plupart des bandes signalées par Herzberg (⁷) en émission, Jakowlewa (⁸) en absorption, Norrish et Oldershaw (⁹) en flash photolyse, nous pensons y avoir relevé, malgré

la faible dispersion utilisée, certaines têtes de bandes dont les principales se situeraient au voisinage des longueurs d'ondes suivantes : 2 427 (1,8), 2 260 (6,7), 2 239 (2,4), 2 218 (3,4 ou 8,7), 2 211 (5,5), 2180 (8,6), 2 153 (6,4), les valeurs indiquées entre parenthèses correspondant à une classification vibrationnelle provisoire, établie d'après la relation donnée par Herzberg (7).

Il est intéressant de noter, comme le montre la comparaison des figures 1 *a* et 1 *b* que la présence des bandes de OH dans le spectre s'accompagne d'une augmentation importante de l'intensité relative des bandes de P_2 par rapport à celles de PH; la vapeur d'eau ou les espèces atomiques ou radicalaires qui résultent de sa dissociation, semblent ainsi avoir une influence marquée sur le mécanisme intime du phénomène.

Signalons enfin vers les grandes longueurs d'ondes la présence d'un fond continu, dont PH_2 (?) pourrait peut-être être responsable et dont nous nous proposons d'étudier prochainement le prolongement au-delà de 5 000 Å.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) H. GUENEBAUT, G. PANNETIER et P. GOUDMAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 80.
(2) L. S. NELSON et D. A. RAMSAY, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 372.
(3) F. LEGAY, *Cana. J. Phys.*, 38, n° 6, 1960, p. 797-805.
(4) I. KOVACS, *Acta Phys. Acad. Sc. Hungaricæ*, 13, n° 3, 1961, p. 303-310.
(5) R. W. B. PEARSE, *Proc. Roy. Soc. London*, 129, 1930, p. 328.
(6) M. ISHAQ et R. W. B. PEARSE, *Proc. Roy. Soc. London*, 173, 1939, p. 265.
(7) G. HERZBERG, *Ann. Physik*, 15, 1932, p. 677.
(8) A. JAKOWLEWA, *Z. Physik*, 69, 1931, p. 548.
(9) R. G. W. NORRISH et G. A. OLDERSHAW, *Proc. Roy. Soc.*, A, 262, 1961.

(*Laboratoire de Chimie générale II,*
Faculté des Sciences, 26, *rue Simon, Reims, Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation des chlorures et bromures basiques d'aluminium à la température de 25°.* Note (*) de Mmes **Léone Walter Lévy** et **Hélène Breuil**, présentée par M. Paul Pascal.

Un chlorure et un bromure moins basiques que ceux précédemment trouvés [1], de formule 5 AlX_3, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O, ont été obtenus par cristallisation lente à 25° au sein de solutions d'halogénures neutres saturées d'alumine. Les deux sels, solubles dans l'eau, ont été caractérisés par leurs équidistances réticulaires. Deux autres composés, nouveaux eux aussi, ont été mis en évidence, soient : 2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 18 H_2O et $AlCl_3$, 5 $Al(OH)_3$, 9 H_2O.

Les équilibres formés en portant le système $AlCl_3$-Al_2O_3-H_2O aux températures comprises entre 100 et 200° [1], conservés à la température ordinaire, évoluent très lentement, les sels basiques sont incomplètement transformés après plusieurs années. Dans les liqueurs mères séparées par filtration, les phases solides n'interviennent plus pour ralentir les transformations et des sels purs apparaissent. Ces composés peuvent être produits directement, en maintenant à 25°, des liqueurs obtenues par additions d'eau variées à une solution concentrée de chlorure neutre saturée d'alumine à l'ébullition.

Ainsi, les deux types de solutions de départ, filtrat de préparations antérieures ou solution de sel neutre saturée d'alumine, conduisent aux mêmes équilibres. Au sein de ces solutions, les vitesses de formation des sels basiques décroissent rapidement en fonction de la dilution. En effet, dans les solutions très concentrées titrant 2,3 moles pour 1000 g de chlorure neutre et 1,4 mole d'alumine, les premiers cristaux apparaissent au bout de quelques jours et seulement après deux ans dans les solutions titrant 1 mole de chlorure neutre.

La composition de plusieurs sels basiques, caractérisés par leurs diagrammes de rayons X, a été déterminée par la méthode des restes.

La formule 5 $AlCl_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O du sel basique qui se forme entre les concentrations 2,3 et 2,1 moles, a été confirmée par analyse directe, après lavage rapide à l'alcool et dessiccation à l'air.

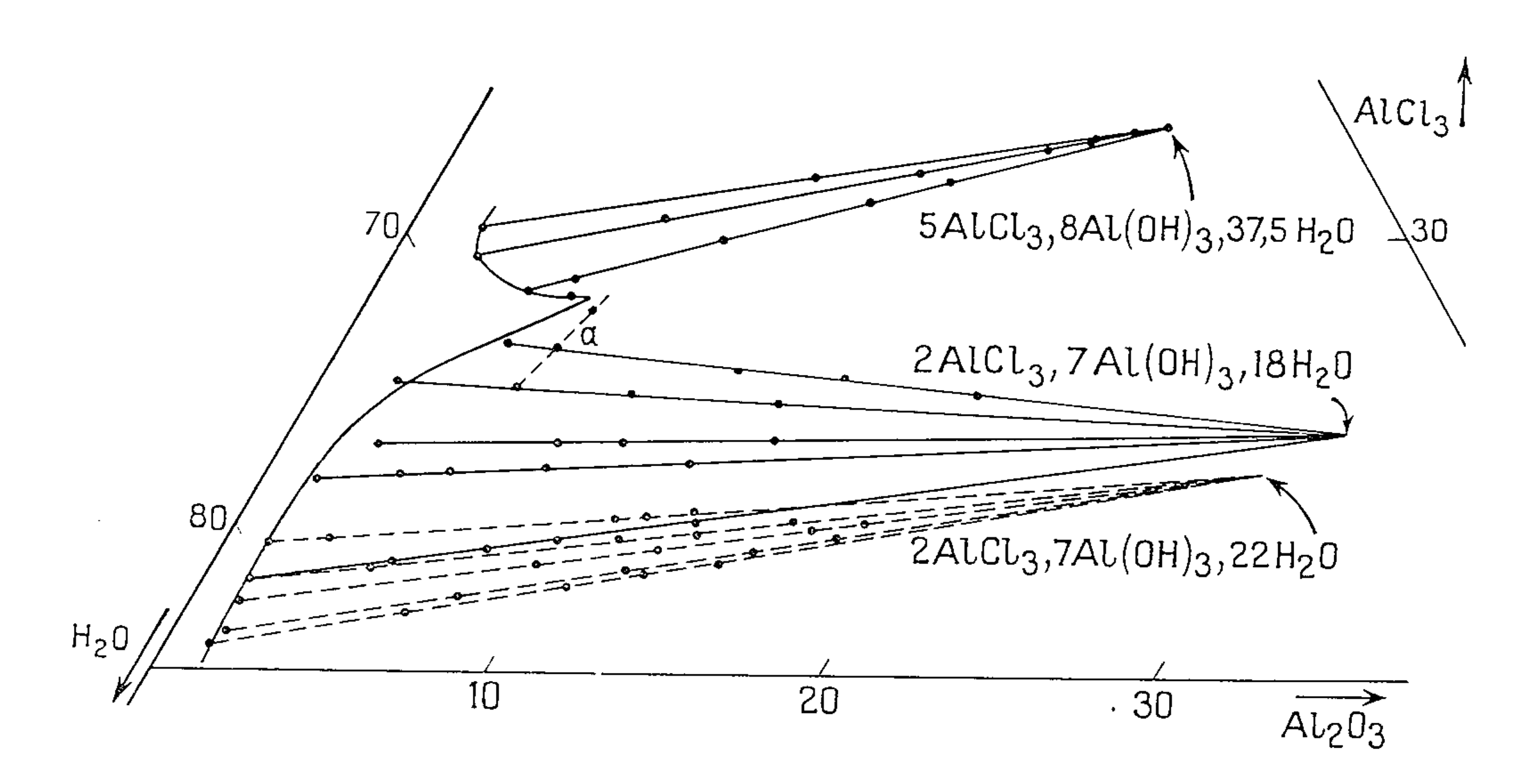
En milieu moins concentré, de 2,0 à 1,5 mole, le composé 2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 18 H_2O a pu être défini. De 1,5 à 1,15 mole, on peut suivre aux rayons X l'évolution lente, en fonction du temps, de formes de moins en moins désordonnées, qui aboutissent, après plusieurs années, au spectre d'un sel de formule 2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 22 H_2O, très voisin de celui du sel à 18 H_2O. Le chlorure à 22 H_2O n'est peut-être qu'une étape dans la formation du sel à 18 H_2O [2]. De 1,15 à 0,7 mole, la phase désordonnée reste en voie d'évolution au bout de trois années.

Après lavage à l'alcool et séchage à l'air, les phases désordonnées et les sels à 22 et 18 H_2O répondent à la composition du sel à 18 H_2O, leurs

spectres sont identiques et ne diffèrent de celui du sel à 18 H_2O non lavé que par l'intensité des raies, dont certaines disparaissent.

En milieu plus dilué que 0,7 mole, les liqueurs sont demeurées limpides, du moins pendant quatre ans.

A 50°, le chlorure le moins basique ne se forme plus, il fait place aux sels à 2 et 4 Al $(OH)_3$ (1) dans les milieux les plus concentrés. Si la dilution augmente, le système se comporte comme à 25°.



A 75°, prend en outre naissance, de 1,3 à 0,65 mole, un nouveau sel basique $AlCl_3$, 5 Al $(OH)_3$, 9 H_2O. L'alumine qui précipite dans les solutions les plus diluées est de l'hydrargillite pure röntgénographiquement, les raies de la bayerite n'apparaissant plus.

Le bromure basique 5 $AlBr_3$, 8 Al $(OH)_3$, 37,5 H_2O a été préparé et identifié dans des conditions analogues au chlorure correspondant. Sa vitesse de formation est plus faible. Ces deux halogénures sont transparents et bien cristallisés, les cristaux de chlorure peuvent atteindre 5 mm dans leur plus grande dimension, ceux de bromure restent microscopiques. Ils sont solubles dans l'eau, ce qui les distingue des sels plus basiques (1).

Les équidistances réticulaires et les intensités correspondantes des composés nouveaux sont les suivantes :

5 $AlCl_3$, 8 Al $(OH)_3$, 37,5 H_2O : 11,77 f; 11,21 m; 10,56 FF; 8,73 m; 8,68 f; 8,34 f; 8,12 ff; 6,96 F; 6,54 fff; 6,37 m; 5,98 ff; 5,84 m; 5,61 fff; 5,20 ff; 5,06 f; 4,71 m; 4,49 fff; 4,45 m; 4,38 fff; 4,34 fff; 4,29 ff; 4,18 ff; 4,01 m; 3,92 ff; 3,89 fff; 3,86 f; 3,84 fff; 3,73 m; 3,57 fff; 3,51 fff; 3,46 fff; 3,41 fff; 3,38 ff; 3,30 ff; 3,26 fff; 3,24 f; 3,17 m; 3,13 fff; 3,10 f; 3,06 fff; 3,04 fff; 3,02 ff; 2,99 ff; 2,97 f; 2,94 m; 2,92 m; 2,89 ff; 2,85 ff; 2,81 ff; 2,77 ff; 2,74 f; 2,70 fff; 2,69 fff; 2,66 fff; 2,63 ff; 2,62 fff; 2,60 f; 2,59 ff; 2,55 fff; 2,53 fff; 2,50 f; 2,48 fff; 2,47 fff; 2,43 ff; 2,42 ff; 2,39 fff; 2,37 fff; 2,35 ff; 2,34 fff; 2,32 ff; 2,31 f; 2,28 fff; 2,26 fff; 2,24 fff; 2,23 ff; 2,21 ff; 2,19 ff; 2,17 f; 2,15 ff; 2,14 ff; 2,09 fff; 2,07 ff; 2,06 fff; 2,00 ff; 1,97 f; 1,95 ff; 1,93 ff; 1,92 ff; 1,91 fff; 1,90 ff; 1,88 ff; 1,84 ff; 1,82 f; 1,80 ff;

1,78 f; 1,70 ff; 1,69 fff; 1,66 fff; 1,62 ff; 1,61 ff; 1,60 ff; 1,58 fff; 1,57 ff; 1,53 ff; 1,51 ff; 1,50 ff; 1,48 ff; 1,47 fff; 1,46 fff; 1,44 ff; 1,42 ff; 1,41 ff; 1,40 ff; 1,38 fff; 1,37 ff;

2 $AlCl_3$, 7 Al $(OH)_3$, 18 H_2O : 10,54 FF; 8,67 f; 8,09 m; 7,68 m; 7,18 ff; 7,07 ff; 6,21 f; 6,07 ff; 5,13 f; 4,61 fff; 4,34 f; 3,95 fff; 3,88 fff; 3,85 fff; 3,80 fff; 3,69 f; 3,52 F; 3,42 ff; 3,32 f; 3,24 m; 3,12 ff; 3,05 ff; 3,00 fff; 2,96 ff; 2,92 fff; 2,90 ff; 2,82 ff; 2,78 fff; 2,74 ff; 2,68 fff; 2,64 fff; 2,60 fff; 2,57 fff; 2,51 fff; 2,49 f; 2,43 fff; 2,41 ff; 2,36 f; 2,30 fff; 2,27 fff; 2,23 fff; 2,15 f; 2,13 fff; 2,11 F; 2,09 fff; 2,07 fff; 2,02 ff; 1,99 ff; 1,96 fff; 1,92 fff; 1,88 ff; 1,86 ff; 1,76 ff; 1,75 fff; 1,70 ff; 1,69 fff; 1,65 fff; 1,63 fff; 1,62 ff; 1,60 fff; 1,47 fff; 1,46 fff; 1,45 fff; 1,43 fff; 1,42 f; 1,40 ff; 1,37 ff; 1,35 fff; 1,31 fff; 1,23 fff.

$AlCl_3$, 5 Al $(OH)_3$, 9 H_2O : 10,36 FF; 9,04 f; 8,29 ff; 7,53 fff; 6,86 fff; 6,65 f; 6,14 ff; 5,96 m; 5,70 ff; 5,48 fff; 5,18 ff; 4,91 f; 4,70 m; 4,57 ff; 4,40 fff; 4,34 fff; 4,15 ff; 4,01 fff; 3,90 fff; 3,81 m; 3,73 ff; 3,69 f; 3,54 ff; 3,51 f; 3,46 fff; 3,40 fff; 3,38 ff; 3,33 f; 3,24 ff; 3,16 ff; 3,08 fff; 3,02 fff; 2,98 ff; 2,96 F; 2,93 fff; 2,88 m; 2,82 ff; 2,76 fff; 2,75 fff; 2,74 f; 2,71 ff; 2,66 fff; 2,60 fff; 2,57 ff; 2,54 fff; 2,52 f; 2,49 ff; 2,47 f; 2,45 ff; 2,42 f; 2,40 fff; 2,38 ff; 2,35 f; 2,31 fff; 2,29 fff; 2,26 ff; 2,23 m; 2,21 ff; 2,17 f; 2,16 fff; 2,12 ff; 2,09 ff; 2,07 fff; 2,05 ff; 2,03 f; 1,96 fff; 1,95 ff; 1,93 ff; 1,91 fff; 1,89 ff; 1,87 fff; 1,86 fff; 1,81 ff; 1,79 fff; 1,78 f; 1,75 fff; 1,72 fff; 1,69 fff; 1,67 fff; 1,66 fff; 1,64 ff; 1,63 fff; 1,61 fff; 1,60 fff; 1,58 ff; 1,55 fff; 1,54 fff; 1,52 fff; 1,51 fff; 1,49 F; 1,48 fff; 1,47 ff; 1,46 m; 1,45 ff; 1,44 m; 1,43 fff; 1,41 ff; 1,40 ff; 1,36 fff; 1,35 fff; 1,33 fff; 1,32 fff; 1,29 fff; 1,28 ff; 1,27 fff; 1,25 ff; 1,21 fff.

5 $AlBr_3$, 8 Al $(OH)_3$, 37,5 H_2O : 11,72 f; 11,42 ff; 8,19 f; 7,87 ff; 7,39 m; 5,85 fff; 5,72 ff; 5,52 ff; 5,22 f; 4,79 ff; 4,46 f; 4,31 f; 4,18 ff; 4,09 ff; 4,02 m; 3,90 F; 3,82 ff; 3,72 F; 3,69 fff; 3,63 m; 3,55 ff; 3,47 FF; 3,40 f; 3,24 ff; 3,23 f; 3,14 f; 3,11 ff; 3,02 ff; 2,98 ff; 2,93 ff; 2,89 ff; 2,86 f; 2,84 f; 2,76 m; 2,73 ff; 2,71 ff; 2,64 ff; 2,63 m; 2,57 ff; 2,54 fff; 2,51 ff; 2,48 ff; 2,45 ff; 2,43 ff; 2,41 fff; 2,40 fff; 2,34 ff; 2,31 f; 2,29 fff; 2,27 ff; 2,21 f; 2,18 ff; 2,15 fff; 2,13 ff; 2,12 ff; 2,11 fff; 2,08 ff; 2,06 fff; 2,03 fff; 2,02 fff; 2,00 f; 1,98 f; 1,95 ff; 1,91 f; 1,87 f; 1,81 ff; 1,80 ff; 1,78 fff; 1,75 ff; 1,73 ff; 1,71 f; 1,68 ff; 1,66 fff; 1,64 ff; 1,62 fff; 1,61 ff; 1,57 ff; 1,56 fff; 1,54 fff; 1,53 ff; 1,47 ff; 1,44 ff; 1,43 f; 1,40 fff; 1,39 fff; 1,37 ff; 1,35 ff; 1,34 ff; 1,33 fff; 1,32 fff; 1,31 fff; 1,30 fff; 1,27 fff; 1,24 fff; 1,22 fff.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2510; 248, 1959, p. 1525; 251, 1960, p. 2950 et 253, 1961, p. 262.

(2) Celui-ci est apparu en effet dans la zone de formation du sel à 22 H_2O, à partir d'un mélange de $AlCl_3$, 4 Al $(OH)_3$, 7,5 H_2O et de sa liqueur mère titrant à 1,35 mole.

Par ailleurs, le sel à 4 Al $(OH)_3$ se forme, initialement, en petites quantités de 2,05 à 1,9 moles, avant précipitation du composé à 18 H_2O. Sa courbe de solubilité est représentée par la ligne discontinue *a* du diagramme triangulaire (*fig.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Identification et synthèses du tétraméthyl-2.2.4.6 pyranne.* Note (*) de MM. **Alain Hinnen** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

A partir d'une fraction isolée lors de la fabrication industrielle du diacétone-alcool, il a été possible de caractériser un α-pyranne : le tétraméthyl-2.2.4.6 pyranne (I), dont la structure a été vérifiée par dégradation et par synthèse.

Au cours de la cétolisation de l'acétone on sépare une fraction de point d'ébullition 148° composée de deux isomères que nous n'avons pas pu séparer par distillation fractionnée : le tétraméthyl-2.2.4.6 pyranne (I) et le triméthyl-2.2.6 méthylène-4 dihydro-3.4 pyranne (II).

L'hydrogénation catalytique de ce mélange dans différentes conditions nous a permis de préciser l'enchaînement carboné : à température ordinaire sous 1 atm, on obtient le tétraméthyl-2.2.4.6 tétrahydropyranne (VI) et la diméthyl-4.6 heptanone-2 (VII); à 100° sous 30 atm on caractérise le tétraméthyl-2.2.4.6 tétrahydropyranne (VI) et le diméthyl-4.6 heptanol-2 (VIII); enfin à 100° sous 45 atm en milieu hydroalcoolique on isole le diméthyl-4.6 heptanol-2 (VIII) et le diméthyl-2.4 heptanediol-2.6 (IX).

La chromatographie en phase vapeur du mélange (I + II) montre que ces deux composés sont présents en proportions sensiblement égales; par cette technique nous avons pu séparer les deux constituants du mélange.

La recherche des doubles liaisons terminales par ozonolyse est négative pour (I) et positive pour (II).

Spectres de résonance magnétique nucléaire [1]. — Solvant : tétrachlorure de carbone; référence : tétraméthylsilane; les déplacements chimiques sont exprimés par le coefficient τ de Tiers.

Premier isomère (I). — A 25 Mc/s on observe les pics à $8{,}77.10^{-6}$ (six protons des deux méthyles en 2), $8{,}39.10^{-6}$ (bande large correspondant aux six protons des méthyles en 4 et 6), $5{,}30.10^{-6}$ (deux protons éthyléniques en 3 et 5); à 60 Mc/s on observe un dédoublement de la bande à $8{,}39.10^{-6}$ en un doublet à $8{,}39.10^{-6}$ ($J = 1{,}5$ c/s) (trois protons du méthyle en 6) et en un quadruplet à $8{,}28.10^{-6}$ (trois protons du méthyle en 4).

Deuxième isomère (II). — Les structures (II), (III), (IV) et (V) sont possibles. Pour simplifier l'exposé nous raisonnons sur (II).

A 25 Mc/s : $8{,}79.10^{-6}$ (six protons des deux méthyles en 2), $8{,}28.10^{-6}$ (trois protons du méthyle en 6), $7{,}84.10^{-6}$ (deux protons du méthylène en 3), $5{,}65.10^{-6}$ et $5{,}45.10^{-6}$ (deux protons du méthylène terminal en 4), $4{,}80.10^{-6}$ (proton éthylénique en 5). Ce spectre élimine la structure (V) mais ne permet pas de choisir entre (II), (III) et (IV).

Le spectre à 60 Mc/s permet d'éliminer la formule (IV); on observe en effet à $7,84.10^{-6}$ un triplet (J = 1,5 c/s) correspondant à une interaction avec les deux protons du méthylène en 4; on voit que l'emploi de la résonance magnétique nucléaire ne permet pas de rejeter pour le deuxième isomère la structure (III).

Spectres ultraviolets :

$$(I) : \lambda_m^{CH_3OH} = 282 \text{ m}\mu, \qquad \varepsilon = 3\,890;$$
$$(II) : \lambda_m^{CH_3OH} = 253 \text{ m}\mu, \qquad \varepsilon = 15\,100.$$

Ces données confirment pour le deuxième isomère la structure (II) et non la structure (III) [2].

$$(CH_3)_2CH—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—CO—CH_3$$
(VII)

$$(CH_3)_2CH—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—CH(OH)—CH_3$$
(VIII)

$$(CH_3)_2C(OH)—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—CH(OH)—CH_3$$
(IX)

Synthèses du mélange des isomères (I) *et* (II). — Compte tenu de l'enchaînement de (I), nous nous proposions d'atteindre cette structure en passant par la diméthyl-4.6 heptadiène-3.5 one-2 préparée selon Crisan et Normant [3], par action du bromure d'isobuténylmagnésium sur l'éther énolique de l'acétylacétone; nous avons isolé directement à côté de la cétone une fraction formée du mélange des isomères (I) et (II) que nous avons pu caractériser après une chromatographie préparative.

Nous avons repris également les essais de Gompper et Christmann [4] qui ont récemment signalé la préparation du tétraméthyl-2.2.4.6 pyranne (I) par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la diméthyl-4.6 coumaline. Le produit obtenu par cette méthode est encore un mélange des isomères (I) et (II), la proportion d'isomère (II) étant de l'ordre de 65 %; une chromatographie préparative de ce mélange nous a permis d'en caractériser les constituants.

Nous nous proposons d'étudier les conditions d'obtention du mélange des deux isomères (I) et (II) à partir de la diméthyl-4.6 heptadiène-3.5 one-2 et d'étendre cette réaction à d'autres molécules de la même série.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) Les spectres à 25 Mc/s ont été effectués par MM. Béné et Delmau, ceux à 60 Mc/s par MM. Gagnaire et Rassat.

(2) A. Hinnen et J. Dreux, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 905.

(3) C. Crisan et H. Normant, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1451.

(4) R. Gompper et O. Christmann, *Ber.*, 94, 1961, p. 1784.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie,* 93, *rue Pasteur, Lyon,* 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'organomagnésiens α-acétyléniques vrais et α-alléniques par photoactivation.* Note de M. **Ygor Pasternak**, transmise par M. Marcel Delépine.

Nous avons réussi à préparer les organomagnésiens du bromo-2 méthyl-3 butyne-1 et du bromo-4 méthyl-3 butadiène-1.2 au sein de l'éther en maintenant, au cours de l'opération, le mélange réactionnel irradié par la lumière visible. La formation de ces composés s'accompagne d'une transposition respectivement propargylique et allénique totale. Leur condensation, avec les composés carbonylés, s'accompagne de la transposition inverse.

La formation d'organomagnésiens au sein de l'éther, dans les conditions habituelles, se révèle anormale ou impossible quand on utilise les halogénures α-allyliques ([1]), α-acétyléniques ([2]) ou α-alléniques bout de chaîne.

Les halogénures α-acétyléniques vrais

$$CH\equiv C-C(X)\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}$$

aisément accessibles à partir des alcools correspondants ([3]) se montrent, à quelques exceptions près [([2]), ([4])] insensibles à l'action du magnésium dans l'éther ([10]). Il en est de même des halogénures α-alléniques bout de chaîne

$$CH_2=C=C(R)-CH_2X$$

dont l'halogène X est cependant extrêmement mobile ([5]) et qui, néanmoins, sont inertes vis-à-vis du magnésium quel que soit le milieu, même dans le pyranne après 12 h de chauffage ([6]).

Nous avons cependant obtenu les composés organomagnésiens, au sein de l'éther, des bromures acétyléniques et alléniques décrits ci-dessus en soumettant le mélange réactionnel à l'action de la lumière. La réaction s'arrête dès qu'on supprime l'irradiation. Les dérivés alléniques se laissent attaquer plus aisément que leurs isomères acétyléniques. Pour ces derniers, l'attaque est d'autant plus difficile que les radicaux attachés sur le carbone tertiaire sont plus longs.

Parmi les composés organomagnésiens obtenus, nous mentionnerons plus particulièrement le bromo-3 méthyl-3 butyne-1 magnésium et le bromo-4 méthyl-3 butadiène-1.2 magnésium dont nous avons examiné les spectres. des spectres ont été enregistrés sur un spectrographe « Perkin Elmer » (prisme NaCl).

Pour le premier de ces composés, nous avons constaté la disparition totale des bandes d'absorption à 3 320 et 2115 cm^{-1} et l'apparition par contre à 1905 cm^{-1} d'une bande extrêmement nette et très prononcée

caractéristique de la structure allénique, confirmée par l'hydrolyse qui fournit le diméthylallène.

Pour le deuxième, nous avons constaté la disparition de l'absorption caractéristique à 1960 cm^{-1} et l'apparition des bandes d'absorption à 3 080, 1805, 1590 et 890 cm^{-1} caractéristiques des liaisons diéniques et de $>C=CH_2$ confirmées par l'hydrolyse qui conduit à l'isoprène.

Par contre, opposés à l'acétaldéhyde, le premier organomagnésien nous a fourni exclusivement l'alcool acétylénique diméthyl-3.3 pentyne-1 ol-4; tandis que le second fournit en majorité l'alcool allénique bout de chaîne méthyl-3 hexadiène-1.2 ol-5.

Ainsi les résultats enregistrés offrent un nouvel exemple d'une transposition du type allénique suivie d'un retour en arrière.

Depuis Favorsky (7) la littérature chimique s'est enrichie de nombreux et divers exemples de transposition propargyl-alléniques [(3), (8), (9), (11)] et Ch. Prévost a pu proposer une théorie d'ensemble [(1), (12)] sur la genèse des organométalliques solvatés qui cadre parfaitement avec nos propres observations. Dans le cadre de cette théorie on peut admettre l'existence, au sein de l'éther des carbanions mésomères

$$\overset{\delta}{C}H{=}C{-}\overset{\delta'}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}{-}CH_3 \quad \text{et} \quad CH{=}\overset{\delta}{C}{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}\overset{\delta'}{C}H_2$$

et la formation des dérivés métalliques

$$BrMg{-}CH{=}C{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}CH_3 \qquad CH_2{=}\underset{\underset{MgBr}{|}}{C}{-\!\!-\!\!-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2$$

s'accompagnant d'un retournement de structure par transfert électronique circulaire [(1), (9)].

A la transposition propargyl-allénique vient donc s'ajouter *mutatis mutandis* la transposition allényl-diénique.

Étude expérimentale. — Le mode opératoire et l'appareillage sont les mêmes pour tous les cas. L'appareillage comporte un ballon équipé d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à brome, d'un agitateur.

On utilise 1 à 2 moles de bromure par litre d'éther sec.

On dispose la quantité nécessaire de magnésium au fond du ballon. On y ajoute un peu de chlorure mercurique et l'on recouvre le métal d'éther mélangé à un peu de bromure.

On éclaire le ballon par-dessous de façon que le magnésium soit illuminé. A cet effet on se sert soit d'une lampe à incandescence, soit d'un miroir métallique quand on peut utiliser directement la lumière solaire, ce qui donne de meilleurs résultats.

Le départ de la réaction est caractérisé par l'apparition d'un précipité blanc épais qui disparaît plus ou moins rapidement. L'éther se met à

bouillir et l'on continue l'opération en versant la solution éthérée de bromure dans le mélange réactionnel, qui reste limpide, et en maintenant l'agitation et l'irradiation jusqu'à consommation totale du magnésium.

Par action de l'acétaldéhyde nous avons obtenu (Rdt 50 %) : à partir du bromo-3 méthyl-3 butyne-1, le diméthyl-3.3 pentyne-1 ol-4 ($É_2$ 25°C; n_D^{19} 1,4380; d_4^{19} 0,865; R. M. calculé 34,17; trouvé 34,16) dont l'identification est confirmée par le spectre infrarouge à partir du bromo-4 méthyl-3 butadiène-1.2 le méthyl-3 hexadiène-1.2 ol-5 mélangé au méthyl-2 méthylène-3 pentène-1 ol-4 ($É_2$ 31-32°C; n_D^{21} 1,4750; d_4^{21} 0,878; R. M. calculé 35,25; trouvé 36,05) et dont le spectre infrarouge présente les absorptions caractéristiques, des alcools secondaires et de l'enchaînement allénique bout de chaîne.

(1) CH. PRÉVOST, M. GAUDEMAR, L. MIGINIAC, F. BARDONE-GAUDEMAR et M. ANDRAC, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 679.

(2) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 1, 1956, p. 161.

(3) M. BERTRAND, *Thèse*, Marseille, avril 1959.

(4) J. H. FORD, C. D. THOMPSON et C. S. MARVEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2619.

(5) J. C. TRAYNARD, *Thèse*, Marseille, février 1961.

(6) J. C. TRAYNARD, Communication personnelle.

(7) FAVORSKY, *J. Prakt. Chem.*, 392, 1888.

(8) J. H. WOTIZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 693.

(9) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 974.

(10) KENNETH N. CAMPBELL et LAWRENCE T. EBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1798.

(11) G. R. LAPPIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3966.

(12) CH. PRÉVOST, *Ann. Chim.*, 10, 1928, p. 113.

(*Faculté des Sciences, Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure de l'alcool β insaturé obtenu par condensation thermique de l'aldéhyde formique sur l'hexène-*1. Note (*) de

M. **Claude Agami**, présentée par M. Georges Champetier.

La présence d'un composé cis à côté de son isomère trans est établie, dans le produit de la réaction thermique de Prins, par différentes mesures physiques et par comparaison avec des isomères cis et trans purs.

En présence d'acide acétique et sous pression, l'aldéhyde formique réagit avec l'hexène-1 pour donner l'heptène-3 ol-1 qui s'estérifie ensuite en acétate :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH=CH_2+CH_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH=CH-CH_2CH_2OH.$$

Cette addition se faisant avec migration de la double liaison ([1]).

L'examen du spectre infrarouge de ce composé ([2]) ainsi que des considérations structurales ([3]) ont conduit à attribuer une structure exclusivement trans à la double liaison des alcools similaires obtenus par le même procédé.

Pour nous assurer de ce fait, nous avons donc étudié la structure de l'heptène-3 ol-1 d'une manière aussi poussée que possible.

Le spectre infrarouge, effectivement, ne présente qu'une bande trans à 970 cm^{-1}, la bande de vibration de valence à 1665 cm^{-1} étant trop faible pour que nous l'utilisions comme référence. Le spectre Raman de l'acétate d'hepténvle montre une seule bande éthylénique à 1660 cm^{-1} et d'autres attribuables à la configuration trans; cependant deux bandes d'absorption à 675 et 1232 cm^{-1} peuvent être attribués à une éventuelle liaison cis.

Par contre, la chromatographie en phase vapeur indique, elle, très nettement, la présence de deux composés dans le mélange, dans des proportions relatives voisines de 73 et 27 %.

La résonance magnétique nucléaire montre dans la région des deux hydrogènes liés aux carbones non saturés, soit 5,2 à $5{,}5.10^{-6}$, un grand nombre de raies qui semble exclure la présence d'un composé unique ([4]).

Ayant préparé, par la méthode de Normant ([5]) un mélange cis et trans de ce même alcool insaturé, nous l'avons soumis aux mesures précédentes. Nous avons alors constaté une analogie très étroite avec notre produit, tant en infrarouge qu'en résonance magnétique nucléaire; de plus, la chromatographie montre les deux mêmes pics dans des rapports différents : 46 et 54 %.

Pour nous assurer alors définitivement de la présence de l'isomère cis aux côtés du trans, nous les avons synthétisés tous les deux séparément suivant le mode opératoire décrit par Crombie ([6]). Le pentyne est transformé en heptyne-3 ol-1 par action de l'oxyde d'éthylène sur son dérivé sodé, et l'alcool acétylénique est hydrogéné en cis-heptène-3 ol-1 par

hydrogénation sur catalyseur de Lindlar et en alcool β-éthylénique trans en le réduisant par l'hydrogène naissant produit par action de NH_4Cl sur le sodium au sein de l'ammoniac liquide.

En infrarouge, l'alcool cis présente bien effectivement la bande 720 cm^{-1} caractéristique de la liaison cis, mais la force de cette bande est insuffisante pour qu'elle persiste de façon significative dès que l'isomère cis est dilué dans trois fois son poids d'isomère trans, ce qui était le cas du mélange étudié. Brace n'était donc pas en droit de conclure à l'absence de l'alcool cis sur la seule foi du spectre infrarouge ([2]).

De plus la comparaison en résonance magnétique nucléaire des deux produits purs et de leurs mélanges a renforcé nos hypothèses. Dans la région de 5,2 à 5,5 10^{-6} en effet, le composé cis et le composé trans présentent chacun cinq raies parfaitement couplées avec une constante de couplage J = 2,5 c/s pour le dérivé trans et 3 c/s pour l'isomère cis; de plus, chacune des raies de ce dernier est dédoublée. L'aspect du spectre pour un mélange 23 % de cis et 77 % de trans est à peu près identique à celui obtenu avec le produit de la condensation thermique.

La formation d'un isomère cis n'est d'ailleurs pas en contradiction avec le mécanisme admis jusqu'à présent ([3]). Un éventuel complexe de transition cyclique avec transfert électronique (*figure*), permet la libre rotation du carbone γ, le radical R peut se présenter alors soit en avant, soit en arrière du plan où se situe le complexe, ce qui entraîne la formation des deux isomères : la double liaison β-γ pouvant prendre soit la structure cis, soit la structure trans.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

([1]) C. Prévost et C. Agami, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1623.

([2]) N. O. Brace, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4666.

([3]) A. T. Blomquist et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4973.

([4]) Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été effectués au Laboratoire de Chimie organique structurale par M. Casals.

([5]) H. Normant, *Industrie de la Parfumerie*, 3, 1948, p. 136.

([6]) L. Crombie, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4343.

(*Laboratoire de Chimie organique I, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de Jurassique et d'Oligocène à l'Ouest de Carthagène (Espagne méridionale).* Note de MM. **Michel Durand Delga, Pierre Escalier des Orres** et **François Fernex**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Situé dans la région littorale entre Mazarron et Aguilas, le large anticlinal Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est du Lomo de Bas est essentiellement constitué (1) par des terrains anciens métamorphiques. Sur le méridien de Aguilas, ils s'enfoncent au Sud sous les calcaires et dolomies mésozoïques du Cabo Cope. Sur son flanc nord, l'anticlinal du Lomo de Bas présente des pendages beaucoup plus forts et, en bien des points, les terrains anciens viennent chevaucher légèrement le Secondaire de la haute Rambla del Ramonete.

Nos recherches ont abouti à la découverte de Jurassique au Cabo Cope et dans la Rambla del Ramonete, ainsi que d'Oligocène dans ce dernier secteur.

1. *Massif de Cabo Cope* (feuille de Cope, n° 997 *bis*). — Entreprise par l'un de nous (F. F.), l'étude de ce petit massif a été complétée lors d'une course commune des signataires de cette Note avec A. Foucault et R. de Sèze, en septembre 1961.

Le substratum de la série secondaire est ici formé par des micaschistes noirs, parfois à grenat, passant vers le haut progressivement à des schistes légèrement métamorphiques, gris noirâtre et violacés, épais de plusieurs centaines de mètres, avec de fins lits détritiques : leur faciès est très voisin de celui du « Permo-Werfénien » de certaines zones alpujarrides. Cette attribution entraîne logiquement, pour une partie au moins des micaschistes noirs sous-jacents, un âge carbonifère. Au-dessus du « Permo-Werfénien » schisto-gréseux, vient la série mésozoïque.

Elle débute par des schistes luisants, d'un violet très vif, avec des intercalations de grès rosés ou blanchâtres et de gypses en gros bancs. Elle se poursuit par les termes ci-après, de bas en haut :

1. des calcaires gris (50 m au maximum), attribuables au Muschelkalk, en petites dalles, à surfaces souvent vermiculées, parfois couvertes d'empreintes de *Daonella*;

2. des calcaires dolomitiques gris foncé (50 m environ), en bancs assez épais, surmontés de dolomies noires en petits bancs, représentant probablement le Trias supérieur;

3. des dolomies jaunâtres, en minces bancs, alternant avec des marnes dolomitiques verdâtres, extrêmement laminées, ayant un cachet rhétien;

4. des dolomies grises, dont l'épaisseur est de l'ordre de 100-200 m, formant l'escarpement du Cabo Cope;

5. des calcaires blanchâtres, généralement pseudoolitiques, épais de

plusieurs dizaines de mètres, et qui, par suite de laminages des termes 1 à 4, se trouvent presque directement superposés au Werfénien, au Sud-Ouest de la cote 241.

Le microfaciès des calcaires 5 est nettement jurassique. Certains échantillons ont montré des Algues (« *Polygonella* »), très fréquentes dans le Lias inférieur méditerranéen. D'autres, à *Textulariidæ*, *Ophtalmidiidæ*, *Valvulinidæ*, « Solénopores », sont d'un niveau imprécis, mais certainement jurassique.

2. *Rambla del Ramonete*. — Les terrains mésozoïques, essentiellement triasiques, du flanc nord de l'anticlinal du Lomo de Bas sont surmontés en nette discordance par des marnes sableuses du Miocène supérieur [(2), (3), (4)] qui remplissent une gouttière synclinale Est-Ouest [(5), (6)] suivie par la route Aguilas-Mazarron.

D'autre part, des « calcaires et grès à Lépidocyclines » avaient été notés par P. Fallot et M. Gignoux (5), au Nord d'El Coto (Pozo Susana, Mina la Italiana), à hauteur du kilomètre 15 de la route Mazarron-Aguilas. Aucun auteur n'avait, depuis lors, tenu compte de cette découverte. Grâce à des documents inédits de P. Fallot, l'un d'entre nous (M. D. D.), accompagné par P. E. des Orres et L. Hottinger, a réussi, en septembre 1960, à retrouver les couches à Lépidocyclines d'El Coto.

Le gisement se place sensiblement à mi-chemin de la cote 181 et de la Caseria Pastora (feuille Mazarron, n° 976). Les conditions d'affleurement sont beaucoup plus complexes que la coupe de nos prédécesseurs (5) ne le laissait prévoir. Reposant en transgression sur des calcaires dolomitiques gris du Lias, les calcaires à Lépidocyclines, chargés en graviers quartzeux, surtout à leur base, ont à peine 2 m d'épaisseur, et ils affleurent sur moins de 50 m. Riches en concrétions algaires et en Bryozoaires, ils ont montré l'association suivante, du Chattien : petites Lépidocyclines, Hétérostégines et *Spiroclypeus*, Amphistégines, Rotalidés pustuleux et rares *Miogypsinoïdes*.

Le Lias, qui forme le substratum de l'Oligocène, apparaît mieux plus à l'Est, aux environs de la cote 181. Il montre des calcaires dolomitiques gris et des calcaires blanchâtres (10 à 20 m) : ces derniers comportent des horizons à petites oolites, en tout point semblables à ceux qui, au Palo de Malaga (7), sont situés entre des niveaux datés du Toarcien et du Kiméridgien. On rencontre, en outre, des calcaires fins à nombreux petits *Saccocomidæ* et *Globochæte alpina*, qui appartiennent certainement au Malm moyen ou supérieur.

A quelques kilomètres plus à l'Ouest (feuilles Mazarron et Puerto-Lumbreras, n° 975), dans le chaînon situé au Sud immédiat de la route Mazarron-Aguilas, entre le hameau du Ramonete et le Collado del Alcaibar (km 31), l'un de nous (F. F.) a pu faire, en 1960-1961, des observations analogues. Le Trias présente ici la même succession lithologique que dans le massif de Cabo Cope. Il est possible que certains calcaires

appartiennent au Jurassique, en particulier sur la croupe située entre le kilomètre 26 et la cote 642, où ils sont surmontés, immédiatement au Nord, par une série marno-gréseuse et de fins conglomérats (Miocène inférieur ?). L'ensemble de ces assises, inclinées vers le Nord, est cisaillé à la base, chevauchant ainsi, au Nord, les marnes jaunes du Miocène supérieur (km 26,5) de la Rambla del Ramonete.

Enfin, sur les croupes dominant au Sud la route Mazarron-Aguilas (km 28 à 30) on observe, reposant directement sur les dolomies et calcaires du Trias moyen-supérieur, des calcaires gris compacts, plus ou moins conglomératiques, à Polypiers, avec la même microfaune oligocène que dans l'affleurement d'El Coto.

Conclusions. — Il apparaît ainsi que le complexe légèrement métamorphique (Carbonifère et Permien ?) des montagnes entre Aguilas et Mazarron, est surmonté par une série triasique, débutant par des schistes et pélites violacés à gypse (Werfénien) et se poursuivant par des calcaires et dolomies (Trias moyen-supérieur), puis par des dolomies du Lias inférieur et des calcaires à microfaunes jurassiques (Lias ? et Malm). Au-dessus viennent directement en transgression des calcaires détritiques de l'Oligocène supérieur; les marnes sableuses et conglomérats, qui les couronnent, peuvent appartenir au Miocène inférieur.

Il convient enfin de remarquer l'analogie entre les micaschistes « carbonifères » du Lomo de Bas et certaines séries de la Sierra Nevada, la ressemblance du Permien (?) et du Trias de Cope et du Ramonete avec ceux de certaines unités alpujarrides, la convergence de faciès entre le Jurassique et l'Oligocène de notre région et les terrains de même âge de l'unité de Malaga ([7]). Quoi qu'il en soit, les faits rapportés ci-dessus permettent d'affirmer que les domaines de certains éléments structuraux internes de l'Est des Cordillères bétiques ont été recouverts par la mer, tant au Jurassique qu'à l'Oligocène supérieur.

([1]) R. J. H. PATIJN, *Geologische onderzoekingen in de oostelijke betische cordilleren* (*Thèse*, Amsterdam, 1937).

([2]) D. TEMPLADO et J. MESEGUER, *Hoja « Mazarrón »* (nº 976) *avec explications*, Inst. geol. y min. España, 1953.

([3]) M. DURAND DELGA et J. MAGNÉ, *Notas y Com. Inst. geol. y Min. España*, nº 51, 1958, p. 131-144.

([4]) M. NAVARRO et E. TRIGUEROS, *Notas y Com. Inst. geol. y min. España*, nº 62, 1961, p. 5-58.

([5]) M. GIGNOUX et P. FALLOT, *C. R. XIXᵉ Congr. géol. intern.*, Madrid, 1926, fasc. 2, 1927, p. 412-521.

([6]) M. DURAND DELGA et J.-M. FONTBOTÉ, *Rev. Géogr. phys. et Géol. dyn.*, (2), III, 1960, fasc. 4, p. 181-187.

([7]) J. AZÉMA, *Est. geol.*, Madrid, 17, 1961, p. 131-160.

(*Laboratoire de Géologie générale, Sorbonne, Paris,*
Laboratoire de Géologie Appliquée, Sorbonne, Paris
et *Laboratoires de Géologie des Universités de Grenade et de Genève.*)

GÉOLOGIE. — *Définition des massifs de Moncoutant et du Tallud (Deux-Sèvres) à l'aide de l'analyse planimétrique.* Note de M. **Michaël Dhoste**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'analyse modale permet de définir dans les massifs de Moncoutant et du Tallud (Deux-Sèvres) un faciès prédominant type diorite quartzique qui, dans le massif de Moncoutant, passe de façon continue à un faciès du type diorite.

Dans la Gâtine des environs de Parthenay, s'individualisent deux ensembles amphiboliques : le massif de Moncoutant et le massif du Tallud. Le massif de Moncoutant dessine une bande Est-Ouest, allongée sur une trentaine de kilomètres, à cheval sur les cartes géologiques au 1/80 000 de Bressuire et de la Roche-sur-Yon. Sa puissance, évaluée à 8 km environ à son extrémité Ouest, décroît vers l'Est où il se termine en biseau contre la série briovérienne qui le limite au Nord et le granite porphyroïde de Neuvy-Bouin qui le borde au Sud. L'étude qui suit, concerne la partie du massif de Moncoutant située sur la feuille géologique de Bressuire.

Pétrographiquement ([1]), on peut définir dans ce massif un faciès prédominant qui est une diorite quartzique répondant à la composition minéralogique suivante : quartz, microcline (très rare et corrodant les plagioclases fortement zonés), feldspath andésine An 40-45, hornblende, biotite (pennine), pyroxène (augite-diopside $2\ V = 59\text{-}60^{\circ}$), sphène, apatite, zircons, magnétite, perthites (en voile sur les plagioclases), myrmékites. Ce faciès prédominant type s'enrichit localement en barylites, donnant naissance à des termes plus basiques du type diorite. Ces variations de composition sont très rapides et se font de façon continue. Elles occupent des surfaces restreintes (de l'ordre de la dizaine de mètres carrés) mais se répètent un grand nombre de fois.

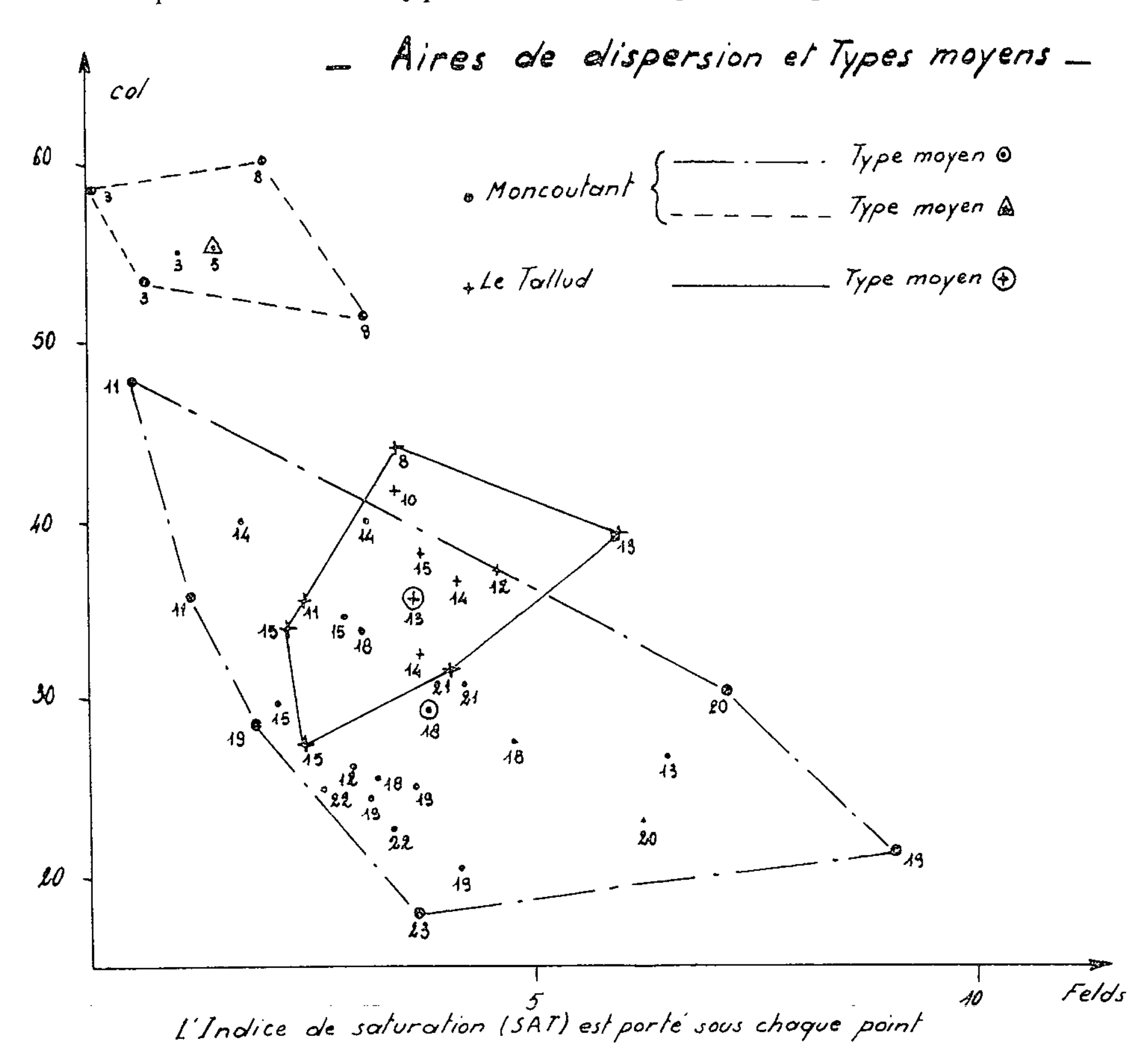
Le massif du Tallud s'étend au Sud-Ouest de Parthenay. Il est en relation, au Nord avec le faciès laminé du granite de Neuvy-Bouin (type La Rochard) [([1]), ([2])], à l'Est avec les micaschistes inférieurs de Parthenay-le-Vieux et à l'Ouest avec le massif de Neuvy-Bouin et les micaschistes inférieurs du Tallud. Pétrographiquement, c'est une diorite quartzique du même type que celle de Moncoutant, mais on n'y retrouve pas l'équivalent des variations continues de faciès signalées dans le massif de Moncoutant. On peut cependant y localiser une bande de faible puissance (500 m environ), s'étendant sur 3 à 4 km, entre le Plessis-Rateau et La Grande Chaboissière (commune du Tallud), où l'on rencontre des faciès très mixtes et un passage diorite quartzique-diorite.

Des analyses modales ont été réalisées à partir de prélèvements systématiques, effectués dans les deux massifs, sans négliger les variations continues de composition signalées plus haut.

En ce qui concerne le massif de Moncoutant, il a pu être séparé sur un

diagramme COL-FELDS ([3]), deux aires de dispersion, se situant dans une zone d'indice feldspathique inférieur à 10 (roches holoplagioclasiques), qui définissent deux types de roches correspondant aux deux faciès principaux de la variation continue observée dans ce massif.

a. Une première zone groupe les points caractérisant des roches quartziques : indice de saturation (SAT) supérieur à 10. Elle définit le faciès prédominant type et admet pour type moyen une roche



d'indices : 18 (SAT), 29 (COL), 3,8 (FELDS). Ces indices répondent à la composition modale : quartz, 12,82 %; feldspath K-Na, 2,20 %; plagioclase An 40-45, 55,72 %, hornblende, 10,47 %; biotite, 14,56 %; pyroxène, 1,16 %; accessoires, 3,07 %.

b. Une deuxième aire plus restreinte, groupe les points caractérisant des roches qui ont un indice de saturation (SAT) inférieur à 10. Elle admet comme type moyen une roche d'indices : 5 (SAT), 55 (COL), 1,3 (FELDS). Ces indices répondent à la composition modale : quartz, 2,39 %; feldspath K-Na, 0,57 %; plagioclase An 40-45, 41,90 %; hornblende, 35,94 %; biotite, 11,56 %; pyroxène, 2,51 %; accessoires, 5,13 %.

c. Pour le massif du Tallud, le groupement des points est contenu dans une aire de dispersion dont le type moyen a pour indices : 13 (SAT),

36 (COL), 3,6 (FELDS). Ces indices sont ceux d'une roche qui admet la composition modale suivante : quartz, 9,14 %; feldspath K-Na, 2,03 %; plagioclase An 40-45, 53,77 %; hornblende, 18,77 %; biotite, 9,32 %; pyroxène, 1,63 %; accessoires, 4,32 %.

La première et la troisième composition modale définissent une roche appartenant à la famille des diorites quartziques, la seconde définit une roche appartenant à la famille des diorites.

En conclusion, l'hétérogénéité pétrographique du massif de Moncoutant est confirmée par l'analyse modale : on peut distinguer au sein de ce massif, un faciès prédominant type diorite quartzique, qui passe de façon continue à un faciès dioritique plus basique. Le massif du Tallud est moins hétérogène, c'est une diorite quartzique franche. Selon A. Brillanceau [4] qui a étudié l'extrémité Ouest du massif de Moncoutant, ce massif correspondrait à la granitisation assez profonde d'une série basique du Briovérien inférieur. Ceci semble être prouvé par le grand nombre d'enclaves basiques rencontrées au sein de ce massif, indépendemment de la variation continue de composition. Toutefois cette série basique du Briovérien inférieur doit elle-même être hétérogène, ce qui expliquerait les variations de composition, amenant le passage : diorite quartzique-diorite, dans le massif de Moncoutant.

(1) M. Dhoste, *D. E. S. Géologie*, Faculté des Sciences, Poitiers, 1961.

(2) M. Dhoste, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4490.

(3) J. Jung et R. Brousse, *Classification modale des roches éruptives*, Masson et Cie, Paris, 1959.

(4) A. Brillanceau, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4322.

(Laboratoire de Géologie et d'Anthropologie préhistorique, Poitiers.)

GÉOLOGIE. — *L'Olympe : une fenêtre tectonique dans les Hellénides internes.* Note de M. **Ivan Godfriaux**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La série mésozoïque et tertiaire de l'Olympe diffère des autres séries des Hellénides internes, où pourtant ce massif est situé, et ressemble à celles des Hellénides externes. En outre, elle plonge sous le socle cristallophyllien de la zone pélagonienne. Elle serait la réapparition en fenêtre de zones externes recouvertes par une *nappe de fond pélagonienne*.

Du point de vue géographique, l'Olympe se trouve dans la moitié orientale de la *zone pélagonienne*, donc au sein des *Hellénides internes* ([1]). Aussi admettait-on jusqu'à présent que les calcaires de ce massif, considérés sans preuves, avec J. Cvijic ([2]), comme triasiques, représentaient un témoin de la couverture du *Massif Pélagonien* de F. Kossmat ([3]), comme les massifs calcaires voisins : Vermion, Vourinos, monts Askion, etc., qui reposent effectivement sur des terrains plus anciens ([4]).

Les résultats de mes recherches dans l'Olympe et ses environs obligent à abandonner cette hypothèse de départ, si simple et si plausible qu'elle ait pu paraître, et à rechercher une solution d'ensemble qui soit plus en accord avec les nouvelles données stratigraphiques et tectoniques.

1. *Stratigraphie et paléogéographie.* — Dans une Note récente ([5]), j'ai signalé la présence, au sommet de la série de l'Olympe, de calcaires éocènes à Nummulites surmontés par un flysch typique. L'invasion du faciès flysch est donc ici nettement plus tardive que dans les massifs voisins appartenant à la zone pélagonienne, où elle date du Maestrichtien ([4]) comme dans toutes les zones internes des Hellénides et même dans la zone externe de Pinde ([6]). Il est difficile d'expliquer, du point de vue sédimentologique et paléogéographique, que seul l'Olympe ait pu, durant le Maestrichtien et une partie de l'Éocène, échapper à l'invasion des matériaux terrigènes. Par ce caractère, l'Olympe se rapproche, soit des zones les plus externes des Hellénides, soit de la zone du Parnasse ([7]).

Les résultats obtenus depuis la publication de cette Note ne font que confirmer les particularités stratigraphiques de la série de l'Olympe. La découverte d'un certain nombre de niveaux fossilifères a permis de reconnaître que les 3 000 m de calcaires comprennent, sous l'Éocène, toute la série mésozoïque.

Le Trias est représenté par des calcaires à Mollusques, Algues et microfaune qui révèlent au moins la présence certaine du Norien. Il est surmonté par une épaisse série de calcaires très dolomitiques contenant une faune analogue comprenant des Verneuilidés, des Valvulinidés, etc., d'âge encore imprécis, mais jurassico-crétacé. En tous cas, on n'observe ni lacune ni discordance dans cette série, Éocène inclus. C'est là encore un caractère qui l'oppose à toutes celles des zones internes, lesquelles ont subi des mouvements plus ou moins importants (avec émersion, lacune et discordance)

au milieu du Mésozoïque, soit au Crétacé inférieur (zone pélagonienne), soit à la fin du Jurassique (marge orientale de la zone du Vardar) (4). Les zones internes comportent en outre des niveaux d'ophiolites ou de brèches ophiolitiques qui sont absents dans l'Olympe. Le fait que celui-ci n'ait pas été atteint par les mouvements mésozoïques est aussi difficile à expliquer que l'absence du flysch à partir du Maestrichtien. La continuité de la série secondaire est encore un caractère spécifique des zones externes.

2. *Tectonique.* — L'originalité de l'Olympe se retrouve dans sa structure, mais celle-ci est susceptible d'apporter une solution inattendue aux problèmes soulevés précédemment.

L'Olympe consiste en un vaste anticilnal dissymétrique fermé de toutes parts. Or, sur tout son pourtour (excepté au Nord-Est, où le contact est caché par des formations quaternaires) ses calcaires plongent régulièrement *sous* les formations métamorphiques du Massif Pélagonien (migmatites, gneiss catazonaux et mésozonaux, micaschistes épizonaux), recouvertes elles-mêmes par une couverture calcaire ayant le type normal de la zone pélagonienne. Une *bande mylonitisée*, qui peut dépasser 2 km de large, *jalonne le contact ouest* sur une longueur de plus de 10 km. *L'Olympe se présente donc comme une fenêtre tectonique* et sa série calcaire ne peut représenter la couverture du socle pélagonien. On est au contraire conduit à admettre que ses calcaires appartiennent à une zone plus externe réapparaissant en fenêtre à travers une puissante nappe de charriage constituée par le socle cristallophyllien de la zone pélagonienne. Dans cette hypothèse, les particularités stratigraphiques de la série de l'Olympe, mentionnées plus haut, s'expliquent sans difficulté.

Cette nouvelle conception n'est pas incompatible avec ce qu'on sait de la structure des Hellénides, mais deux ordres de faits déjà connus sont à considérer.

a. Plus à l'Ouest, les zones situées sur le bord externe de la zone pélagonienne (zones subpélagonienne, du Parnasse et du Pinde) ont été repoussées vers l'Ouest en un système d'écailles et de nappes de charriage qu'on peut observer en partie, mais dont on n'a pu, jusqu'à présent, évaluer la portée réelle. De toute évidence, ces zones ont subi une très forte poussée de la part de la zone pélagonienne. La présence du puissant socle cristallophyllien de celle-ci portait à penser qu'elle s'était déplacée comme un bloc, avec son tréfonds. Il doit y avoir eu, au contraire, un décollement en profondeur et les schistes cristallins, séparés de leur soubassement, auraient été charriés par dessus une partie des zones externes.

b. On sait que la zone du Parnasse disparaît vers le Nord, mais que des faciès analogues reparaissent dans les zones du Haut Karst et du Durmitor, en Yougoslavie, au-delà de la transversale Scutari-Peć. F. Kossmat (1) avait déjà évoqué ce problème en 1924 et noté qu'il comporte deux solutions possibles : ou bien cette disparition a une origine paléogéographique et, dans ce cas, zone du Parnasse et zone du Haut Karst sont deux zones homo-

logues, mais distinctes; ou bien elle a une origine tectonique : zone du Parnasse et zone du Haut Karst constituent alors une seule zone dont une partie est dissimulée par des charriages. Récemment, J. H. Brunn (8) a souligné que le problème demeurait posé.

La découverte de la position en fenêtre de l'Olympe milite en faveur de la seconde solution. L'Olympe représenterait une réapparition, par suite d'un bombement anticlinal, d'une zone isopique externe recouverte par la nappe pélagonienne. C'est d'ailleurs ce que suggéraient les schémas récents de la disposition des zones isopiques des Hellénides (9).

Ils suggèrent, en outre, que la nappe pélagonienne s'étendrait, dans le sens longitudinal, depuis le Nord de l'Eubée jusqu'à la transversale de Scutari-Peć. L'intensité du mouvement tangentiel dans ce secteur corrobore l'hypothèse d'une translation de l'Asie Mineure vers l'Ouest, formulée récemment par J. H. Brunn et N. Pavoni (10).

(1) Rappelons qu'au Sud-Ouest de celles-ci, les *Hellénides externes* comprennent plusieurs zones, toutes caractérisées par des séries mésozoïques continues, sans lacunes ni discordances. *Cf.* J. H. Brunn, *Ann. géol. Pays hell*, 7, 1956 (*Thèse*, Paris, 1955) et *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 7, 1957, p. 305-325; J. Aubouin, *Ibid.*, p. 281-304 et *Ann. géol. Pays hell.*, 10, 1959 (*Thèse*, Paris, 1958).

(2) J. Zvijic, *Pet. Mitt. Ergänzungsheft*, 162, Gotha, 1908.

(3) F. Kossmat, *Geologie des zentralen Balkanhalbinsel*, Berlin, 1924.

(4) J. H. Brunn, *loc. cit.* et *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, 1959, p. 138; J. Mercier, *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, 1959, p. 231 et *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 2, 1960, p. 435-448.

(5) I. Godfriaux, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1962 (sous presse).

(6) J. Aubouin, *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, 1955, p. 137.

(7) P. Celet, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 8, 1958, p. 471-486 et *Ann. géol. Pays hell.* 13 (sous presse) (*Thèse*, Lille, 1961).

(8) J. H. Brunn, *Rev. Géogr. phys. Géol dyn.*, (2), 4, fasc. 2-3, 1961, p. 184.

(9) J. Aubouin, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 2, 1960, p. 490; J. H. Brunn, *ibid.*, p. 472.

(10) J. H. Brunn, *ibid.*, p. 479 et (8), p. 196; N. Pavoni, *Geol. Rundsch.*, 51, 1961, p. 122-159.

(*Faculté Polytechnique de Mons, Belgique.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La destruction enzymatique de l'auxine chez* Nicotiana. Note (*) de Mme **Jenny Phipps**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les extraits bruts de plantules de diverses espèces de *Nicotiana* sont capables d'oxyder enzymatiquement l'auxine. Les caractéristiques de l'enzyme sont décrites.

Les extraits bruts de germinations de différentes espèces de *Nicotiana* détruisent l'acide indol-3-acétique (AIA) par voie enzymatique.

Nous avons utilisé comme matériel végétal des plantules de Tabac étiolées. Après 24 h d'imbibition, les graines sont mises à germer sur papier filtre dans des boîtes de Petri à l'étuve obscure à 23°C. Les semis sont arrosés journellement à l'eau distillée.

Le matériel est récolté au bout de 10 jours pour *Nicotiana tabacum* var. *Samsun* et *Nicotiana sylvestris*, au bout de 15 jours pour *Nicotiana glutinosa*. On le réfrigère à -20 ± 2°C pendant 12 h et on l'utilise ainsi, comme source d'enzyme pour les dosages manométriques.

Caractéristiques de la réaction enzymatique. — *Le pH optimal d'action* de l'enzyme se situe entre 3,6 et 4,0. A partir du pH 6,5, on n'observe pratiquement plus d'activité enzymatique (*fig.* 1).

1° J. Reinert, H. Schraudolf et U. Reinert (1) rapportent que ce pH optimal dépend de la pureté des extraits : pour des préparations brutes de Pois, il est égal à 4,0, alors qu'il passe à 6,0 pour les extraits dialysés. Ici on ne notera pas de différence entre l'optimum d'activité en fonction du pH des extraits bruts et préparés par précipitation à l'acétone (*fig.* 4).

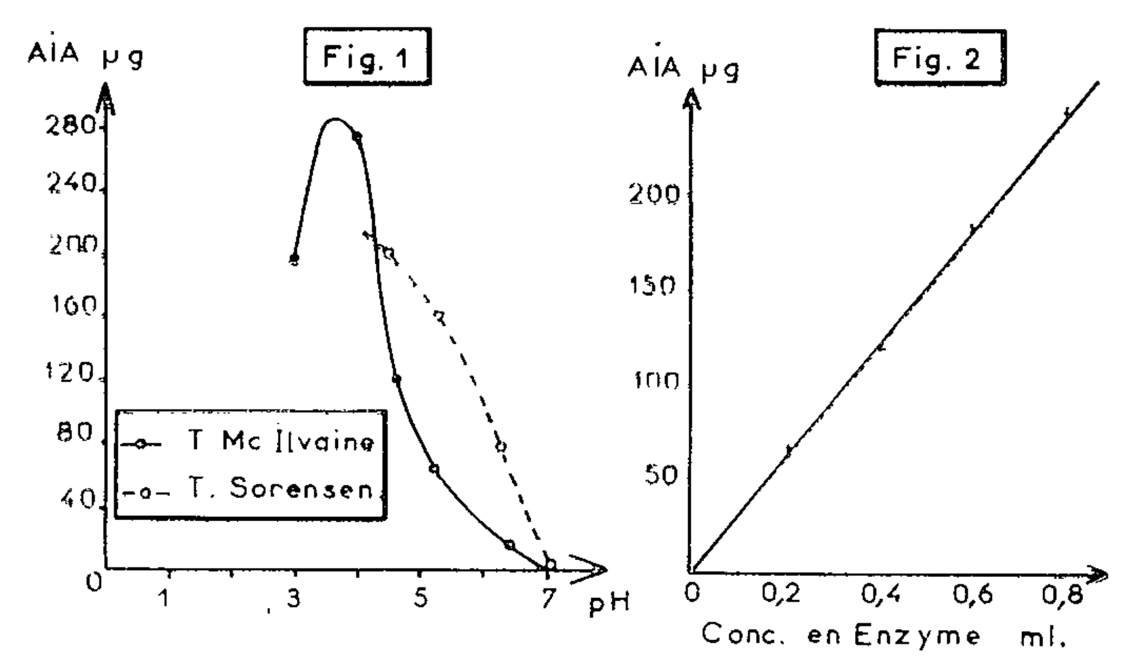
2° J. B. Mudd, B. G. Johnson, R. H. Burris et K. P. Bucholtz (2) utilisant des extraits dialysés de Chiendent, montrent que le pH optimal varie avec la nature des tampons utilisés. En particulier, il se déplace vers l'acidité avec le tampon de Mac Ilvaine. Je n'ai pu mettre ce fait en évidence avec les extraits de *Nicotiana* (*fig.* 1). Il faut noter cependant que les conditions expérimentales sont ici différentes de celles de J. B. Mudd et coll.

3° J. Reinert, H. Schraudolf et U. Reinert (1) ont signalé l'action du Cl_2Mn sur le pH du milieu réactionnel. L'ion Mn^{++} déplace ce pH vers l'acidité. J'ai obtenu des courbes exactement semblables avec ou sans addition de Cl_2Mn au milieu et je n'ai pu noter, *dans les conditions où le travail a été effectué*, de déplacement du pH initial après addition d'ions Mn^{++}.

Il est certain que le degré de purification des extraits, le choix des tampons, l'addition d'ions Mn^{++} doivent influer sur le pH optimal d'action de l'enzyme. Cependant, j'ai été également frappée par le fait que ce pH paraît varier avec les familles de plantes intéressées. En effet, les auteurs

situent très généralement le pH optimal de dégradation enzymatique de l'AIA entre 6,1 et 6,3 chez les Papilionacées, entre 5 et 6 chez les Graminées, entre 3,8 et 4,0 chez l'Ananas et le Prunier, chez l'Osmonde et chez les Champignons.

Nous serons amenée tout naturellement à nous poser la question de l'identité de l'enzyme chez *Nicotiana*.



AIA μg, AIA détruit en 60 mn; *t*, tampon citrate de Mac Ilvaine pH 4,0; E, extrait enzymatique brut. Cl_2Mn et 2.4-DCP sont préparés en solutions tamponnées au pH de l'expérience. Volume total dans les fioles de Warburg : 2 ml.

Fig. 1. — *N. t. Samsun*, AIA, 2 μmoles; E, 0,6 ml.

Fig. 2. — *N. t. Samsun*, *t*, 0,8 ml; AIA, 2 μmoles.

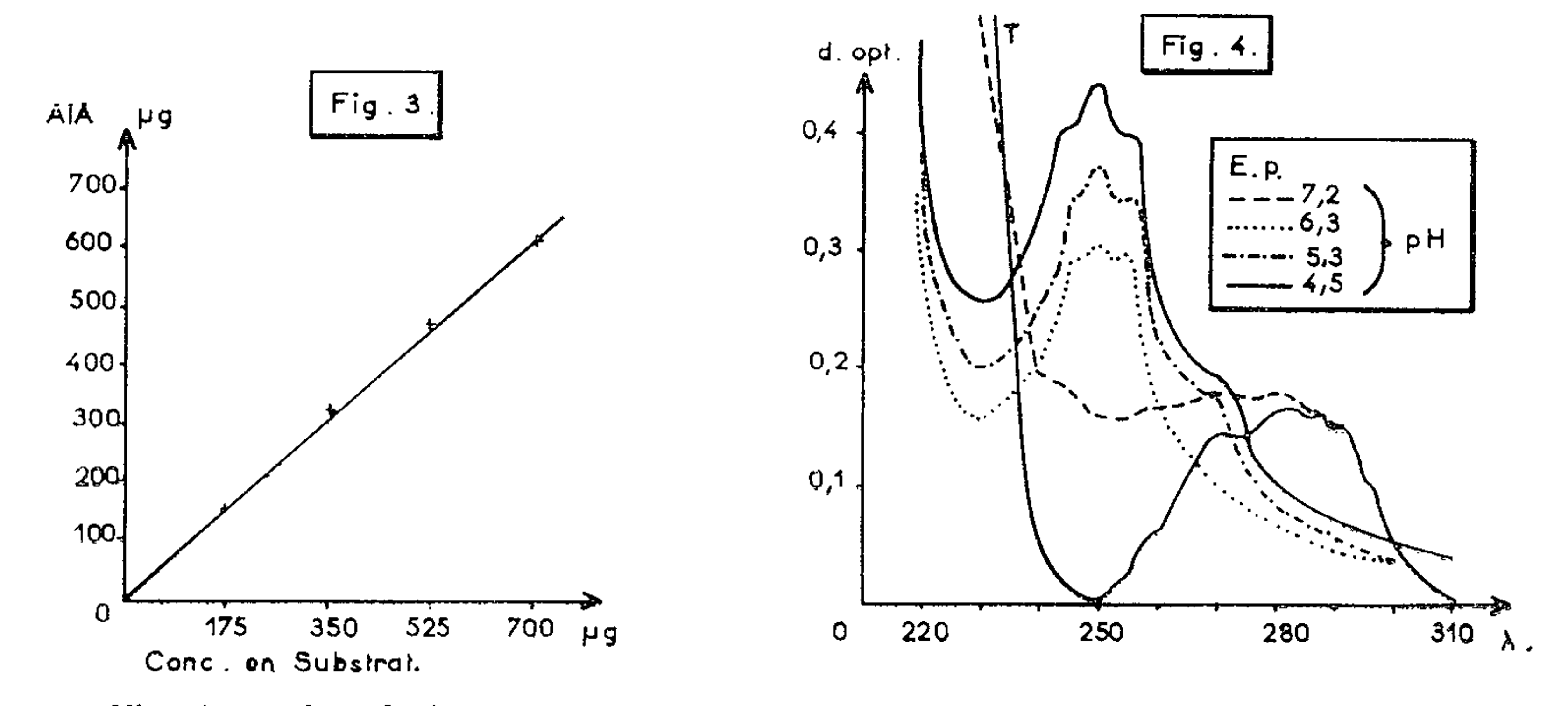


Fig. 3. — *N. glutinosa*, *t*, 0,8 ml: E, 0,8 ml; Cl_2Mn et 2.4-DCP, 2 μmoles.

Fig. 4. — *N. t. Samsun*, T, témoin : tampon phosphates de Sörensen pH 5,2, 0,12 ml, AIA, 0,06 μmole, Cl_2Mn et 2.4-DCP, 0,03 μmole. Exp., expériences avec l'extrait enzymatique purifié et travaillant à des pH différents. Les courbes sont tracées 60 mn après l'addition d'AIA.

Action des effecteurs. — L'enzyme, dans les extraits bruts, n'est pas sensiblement activée par le 2.4-DCP aux concentrations utilisées : concentrations finales 5.10^{-5} M et 10^{-3} M. Par contre, l'ion Mn^{++}, apporté sous forme de chlorure ou de sulfate, se révèle fortement activateur à la concen-

tration finale 10^{-3} M, alors qu'il est tantôt indifférent, tantôt activateur à la concentration finale 5.10^{-5} M.

Si l'on utilise à la fois comme effecteur, le Cl_2Mn et le 2.4-DCP aux concentrations finales les plus fortes, l'activité de l'enzyme est plus intense qu'en présence de Cl_2Mn seul (tableau I).

TABLEAU I.

	Nicotiana tabacum var. *Samsun.*		*Nicotiana sylvestris.*	
	+ Cl_2Mn.	Cl_2Mn + 2.4-DCP.	+ Cl_2Mn.	Cl_2Mn + 2.4-DCP.
Microlitres de O_2 absorbés en 60 mn..............	68,5	79	16	50

La destruction de l'AIA est directement proportionnelle à la concentration en enzyme dans le domaine étudié (*fig.* 2) et à la concentration en substrat jusqu'à 2 μmoles/ml (*fig.* 3).

Les essais de purification de l'enzyme par précipitations successives à l'acétone ont donné de bons résultats et m'ont permis de suivre par spectrophotométrie d'absorption, la destruction de l'auxine à différents pH (*fig.* 4). Le spectre des produits de dégradation est identique à ceux publiés par P. E. Pilet ([3]) et par B. B. Stowe, P. M. Ray et K. V. Thimann ([4]).

Les plantules poussées à la lumière se montrent également actives. Ce point sera repris ultérieurement, accompagné d'une étude *in vivo* de la destruction de l'AIA chez diverses espèces de *Nicotiana*.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

([1]) J. REINERT, H. SCHRAUDOLF et U. REINERT, *Z. Naturforsch.*, 12 *b*, nos 8-9, 1957, p. 569-576.

([2]) J. B. MUDD, G. B. JOHNSON, R. H. BURRIS et K. P. BUCHOLTZ, *Plant Physiol.*, 34, no 2, 1959, p. 144-148.

([3]) P. E. PILET, *Bull. Soc. Fr. Physiol. Vég.*, 6, no 3, 1960, p. 119-137.

([4]) B. B. STOWE, P. M. RAY et K. V. THIMANN, *VIIIe Congrès Int. Bot.*, 1954, p. 135-141.

(*Laboratoires d'Agronomie et de Physiologie végétale, E.N.S.A.T., 145, avenue de Muret, Toulouse.*)

RADIOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des rayons γ sur l'activité enzymatique des graines de* Pisum *relative à la formation d'acétoïne.* Note de Mme **Cécile Sosa-Bourdouil** et M. **Antoine Sosa**, présentée par M. Raoul Combes.

Des semences de *Pisum sativum* L. ont été irradiées à sec par les rayons γ du ^{60}Co, ainsi que des préparations enzymatiques correspondantes. Les mesures d'activité basées sur la formation d'acétoïne et le dégagement de CO_2 à partir d'acide pyruvique ou d'un mélange avec l'acétaldéhyde sont attribuables à l'α-carboxylase. Les courbes de destruction sont relatives à la fonction d'apoenzyme. Pour une activité restante de 37 % il a fallu une dose d'environ $3{,}4 . 10^6$ roentgens. L'activité a été aussi examinée dans les cotylédons et les plantules après germination des graines irradiées.

Les recherches entreprises sont relatives à l'action des radiations ionisantes sur les diverses activités enzymatiques des graines, irradiées à l'état de semence, et les conséquences sur le développement. En particulier, l'augmentation de poids sec de la plantule après germination, au bout d'un temps donné, rend compte de l'activité synthétisante de ses cellules et par là du fonctionnement des divers systèmes enzymatiques.

L'irradiation à sec permet de saisir au mieux l'action primaire des radiations sur l'activité des molécules fonctionnelles. On peut ainsi comparer les doses nécessaires à la destruction de chaque fonction. Les graines à l'état de semence (contenant peu d'eau) constituent un matériel vivant favorable à cette étude. Cependant, en ce qui concerne les diverses activités enzymatiques, il est nécessaire de vérifier les résultats sur des enzymes pures ou à défaut sur des préparations enzymatiques purifiées irradiées à sec dans le vide.

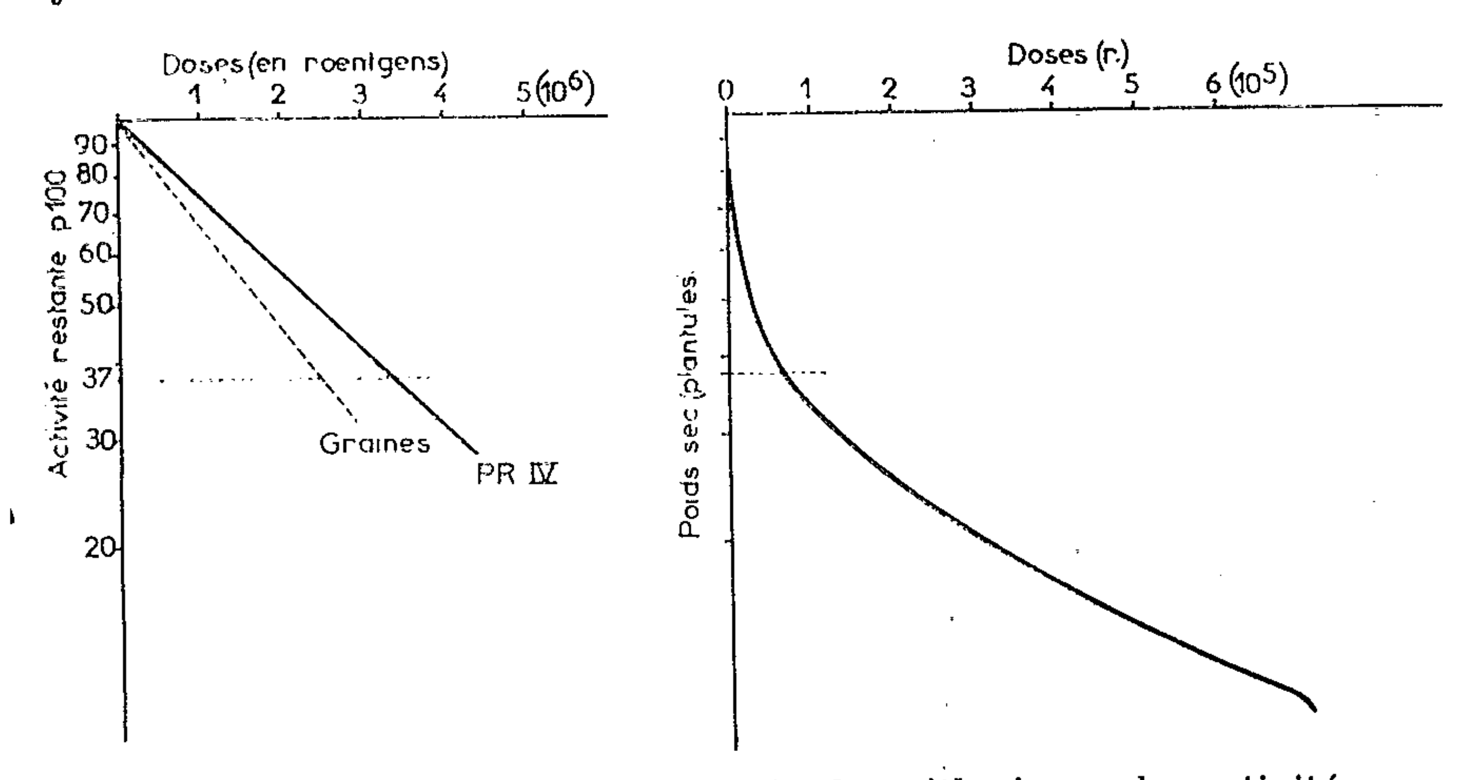
Nous avons précédemment étudié l'action des rayons γ du ^{60}Co sur la phosphatase, l'amylophosphorylase et la glutamotransférase des graines de *Pisum sativum* L. Nous aborderons ici l'activité α-carboxylasique de ces graines en particulier sur l'acide pyruvique. La réaction invoquée est la suivante :

$$CH_3{-}CO{-}COO^- + H^+ \rightarrow CH_3{-}CHO + CO_2.$$
$$CH_3{-}CO{-}COO^- + CH_3{-}CHO + H^+ \rightarrow CH_3{-}CHOH{-}CO{-}CH_3 + CO_2.$$

La diphosphothiamine (cocarboxylase) et Mg^{++} sont les cofacteurs de ces réactions. Le rôle de la diphosphothiamine a été étudié notamment par Breslow ainsi que dans d'autres activités enzymatiques où elle sert de coenzyme. Des recherches récentes de Juni attribuent à l'apoenzyme deux centres actifs.

L'acétoïne a été trouvée par Lemoigne et Monguillon chez diverses graines germées et cette étude étendue à d'autres espèces. Chez le Pois à l'état de semence elle ne se trouve guère en quantité notable, mais la carboxylase y est active. Nous avons examiné à ce sujet diverses variétés et les plus fortes activités ont été trouvées chez les graines ridées.

Les mesures d'activité enzymatique ont été effectuées, d'une part sur les graines pulvérisées, d'autre part sur les préparations purifiées à partir de ces graines. Le substrat est, soit l'acide pyruvique, soit un mélange d'acide pyruvique et d'acétaldéhyde. Tous les essais sont effectués en présence de la cocarboxylase et du cofacteur Mg^{++}. Les résultats de destruction de l'activité à l'acide des rayons γ sont donc relatifs à la fonction apoenzyme.



En abscisses, les doses; en ordonnées logarithmiques, les activités.
A gauche : activité carboxylasique restante (% d'activité initiale);
A droite : activité d'accroissement des plantules en poids sec (% par rapport au témoin) (5 jours de germination à 21°).

L'acétoïne a été dosée suivant la méthode de Westerfeld. Dans l'un des essais nous l'avons caractérisée après distillation sous vide, dans le distillat, par la réaction colorée (créatine + α-naphtol) et après oxydation par Cl_3Fe à l'état de diacétyle, distillé (transformation en Ni-diméthylglyoxime). Des essais préalables, soit sur les graines pulvérisées, soit sur les préparations enzymatiques, nous ont servi à déterminer les conditions pour lesquelles l'activité de la préparation est proportionnelle à la quantité de matériel enzymatique introduit. Une série d'expériences a été effectuée par la mesure de la quantité de CO_2 dégagée au cours de la réaction à l'aide d'un appareil de Warburg. Les extraits enzymatiques ont été effectués à partir des graines pulvérisées en s'inspirant de la méthode employée par Singer et Pensky dans la préparation de la carboxylase de germe de blé.

Cette préparation a été irradiée à sec dans un vide de 0,05 mm de mercure en tubes scellés suivant la méthode précédemment employée (débit de la source au niveau de la préparation : 20 000 r/h) ([1]). Les résultats de l'irradiation sur l'activité enzymatique mesurée par la formation d'acétoïne à partir du pyruvate sont traduits par la courbe gauche de la figure 1. Le mélange d'acétaldéhyde et de pyruvate pris comme substrat nous a donné des résultats semblables ainsi que la mesure du dégagement de CO_2.

Une dose de $3,4 \cdot 10^6$ r environ correspond à 37 % d'activité restante. En appliquant la théorie de la cible, généralisée par Lea et étendue aux enzymes notamment par Pollard et ses collaborateurs en ce qui concerne la détermination de leur poids moléculaire et d'après le graphique de Bonet-Maury, on peut calculer un poids correspondant à la courbe de destruction

de la fonction apoenzyme. La valeur trouvée ici est inférieure aux estimations de Singer et Pensky sur le P. M. probable de l'apocarboxylase de germe de blé, tiré d'expériences d'ultracentrifugation ($> 1.10^6$). Elle est supérieure à la valeur qui correspond aux calculs de Kubowitz et Lüttgens pour une molécule de diphosphothiamine (vers 100 000) et un peu plus du double. Il se peut que ce P. M. soit en rapport avec deux molécules de coenzyme et peut-être avec l'existence de deux centres actifs suivant Juni. Mais il est nécessaire d'opérer sur l'enzyme pure pour avoir une information sûre à ce sujet.

Il reste la comparaison des courbes obtenues pour les graines et pour les extraits enzymatiques. Le fait le plus saillant est le parallélisme des résultats qui sont de même ordre. Néanmoins les courbes obtenues à partir des graines pulvérisées semblent indiquer une destruction plus sensible que l'extrait irradié à sec dans le vide, mais il faut remarquer que la déshydratation des graines n'est pas totale (8 % d'eau) et que les irradiations ont eu lieu à l'air libre.

Nous complétons cette étude par la comparaison des doses nécessaires à la destruction de l'activité enzymatique et celles provoquant l'inactivation de croissance en poids sec de la plantule après germination de la graine irradiée (*fig.* 1, *à droite* accroissement de substance sèche après 5 jours de germination à 21° à l'obscurité) et la mort de la graine (entre 1 et 2.10^6 r). Nous constatons notamment que les doses nécessaires au deuxième effet sont d'ordre supérieur à celles trouvées non seulement dans le cas qui nous occupe, mais aussi pour d'autres enzymes déjà étudiées.

Un autre aspect concerne le devenir des activités enzymatiques dans la graine préalablement irradiée puis germée, pour les cotylédons et les plantules. En ce qui concerne l'activité de formation de l'acétoïne, et dans les limites de dose compatible avec une certaine activité vitale (donc au-dessous de 1.10^6 r) on trouve des valeurs sensiblement en rapport avec le degré de développement de la plantule et non pas avec le temps de germination. Nous avons trouvé des résultats semblables pour la glutamotransférase et la phosphatase, cependant à poids sec égal la phosphatase a une activité légèrement supérieure (non publié). Les activités des cotylédons ne sont que peu ou pas affectées, on se trouve d'ailleurs pour la dose envisagée à moins de 20 % de destruction enzymatique.

(1) Irradiations effectuées à l'Institut du Radium par Mme Provost sous la direction de M. Bonet-Maury.

(*Centre National de la Recherche Scientifique, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles recherches de cyclitols dans quelques groupes botaniques : le L-inositol des Composées, le D-pinitol des Légumineuses.* Note (*) de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. René Souèges.

Il s'agit de rechercher les cyclitols dans des espèces non encore examinées appartenant à des groupes qui ont fait l'objet d'études antérieures.

L-inositol. — En vue de rechercher le L-inositol chez les Composées-Tubuliflores, j'ai appliqué la méthode d'extraction (avec épuisement de l'extrait déféqué incorporé au sable) aux feuilles de 25 espèces DC.

Eupatorieæ : *Ageratum conyzoides* L.; *Eupatorium cannabinum* L. — Astereæ : *Grindelia integrifolia* DC.; *Solidago Virgaurea* L.; *Bellis perennis* L.; *Erigeron ramosus* B. S. et P.; *Baccharis halimifolia* L. — Inuleæ : *Helichrysum bracteatum* Andr.; *H. serotinum* Boiss.; *Pulicaria dysenterica* Gærtn.; *Inula Helenium* L. — Heliantheæ : *Polymnia Uvedalia* L.; *Helianthus strumosus* L.; *Coreopsis auriculata* L.; *Galinsoga parviflora* Cav. — Helenieæ : *Gaillardia pulchella* Fouger.; *Tagetes patula* L. — Senecioneæ : *Tussilago Farfara* L.; *Senecio Cineraria* DC. — Calenduleæ : *Calendula officinalis* L. — Arctotideæ : *Gazania splendens* Hort. — Cynareæ : *Arctium majus* Bernh.; *Serratula coronata* L.; *Centaurea Jacea* L.; *C. Cineraria* L.

Le L-inositol a seulement été isolé de six espèces : *Eupatorium cannabinum*, *Erigeron ramosus*, *Pulicaria dysenterica*, *Inula Helenium*, *Serratula coronata*, *Centaurea Jacea*. Chez l'*Erigeron*, il a été obtenu à partir des fleurs, non des feuilles. Les rendements sont partout très faibles.

Le L-inositol avait déjà été rencontré chez plusieurs Composées : *Sonchus arvensis* (F. Stern et J. Zellner, 1925), *Vernonia altissima* (E. J. Rowe, A. A. Harwood et D. B. Myers, 1955), *Helichrysum arenarium* (J. Vrkoé, V. Herout et F. Sorm, 1959), *Chrysanthemum uliginosum*, *C. arcticum*, *Anthemis nobilis* (V. Plouvier, 1962) ([1]).

A part le *Sonchus* qui est une Liguliflore, toutes les autres espèces à L-inositol sont disséminées dans six tribus de Tubuliflores, parmi des espèces qui semblent en être dépourvues. En dépit de cette répartition sporadique, le L-inositol établit une liaison entre tous ces groupes et confère une certaine homogénéité biochimique des Composées. La diversité des cyclitols signalée chez les *Anthemideæ* n'a pas été rencontrée dans les autres tribus.

D-pinitol. — 1° *Pinacées.* — Le pinitol a été isolé des aiguilles de *Picea montigena* Mast. et *Tsuga macrocarpa* Mayr, des cônes de *Picea excelsa* Link, *P. montigena*, *Abies koreana* Wils., *Pinus montana* Mill., *P. pinea* L., *P. pumila* Regel, *P. Strobus* L. Ces résultats s'ajoutent à ceux d'études antérieures ([2]).

2° *Caryophyllacées*. — La recherche du pinitol chez les Caryophyllacées a déjà fait l'objet de deux Notes ([3]). En utilisant les mêmes méthodes, je l'ai isolé à partir des tiges vertes feuillées des onze espèces suivantes : *Herniaria cinerea* DC., *Silene alpestris* Jacq. (*Heliosperma alpestre* Reichb.), *S. quadridentata* Pers. (*Heliosperma pudibundum* Griseb.), *S. Friwaldskyana* Hampe, *S. pendula* L., *S. Saxifraga* L., *Gypsophila fastigiata* L., *Dianthus chinensis* L., *D. gallicus* Pers., *Saponaria glutinosa* Bieb., *Vaccaria segetalis* Gorke (*Saponaria Vaccaria* L.).

Lors des premières recherches, le *Silene alpestris* semblait dépourvu de pinitol; récolté l'année suivante au même stade de végétation, le même spécimen a permis d'obtenir ce cyclitol sans difficulté.

Cette troisième liste porte à 83 espèces le nombre des Caryophyllacées à pinitol (sur 85 examinées). Une répartition aussi générale d'un cyclitol dans une famille a été rarement rencontrée jusqu'à maintenant. Les deux espèces qui n'ont pas fourni de pinitol, *Arenaria balearica* L. et *Saponaria cerastoides* Fisch., n'en sont pas nécessairement dépourvues : l'essai effectué sur la première portait seulement sur 30 g de matériel sec, la seconde renfermait une abondante substance amorphe et lévogyre passant dans les mêmes solvants que le pinitol et pouvant empêcher sa cristallisation.

3° *Légumineuses*. — La recherche du pinitol chez les Légumineuses a déjà fait l'objet de plusieurs Notes ([4]). A l'aide des mêmes méthodes, j'ai isolé ce cyclitol des feuilles (ou tiges vertes feuillées) de 27 espèces ([5]) :

Mimosoideæ : *Acacia armata* R. Br.; *A. cyanophylla* Lindl.; *A. horrida* Willd.; *A. pycnantha* Benth.; *Leucæna glauca* Benth.; *Mimosa acanthocarpa* Poir.; *Piptadenia macrocarpa* Benth.

Cæsalpinioideæ : *Cercis chinensis* Bunge; *Hæmatoxylon campechianum* L.

Papilionatæ : *Genista cinerea* DC.; *G. pilosa* L.; *G. Scorpius* DC.; *Genistella sagittalis* Gams; *Ulex nanus* Symons; *Cytisus canariensis* Steud.; *C. capitatus* Scop.; *Medicago marina* L.; *Trifolium squarrosum* L.; *Anthyllis montana* L.; *Hymenocarpos nummularius* Willd.; *Galega orientalis* Lam.; *Carmichælia australis* R. Br.; *C. compacta* Petrie; *C. gracilis* Armst.; *Onobrychis Caput-galli* Lam.; *Amphicarpa monoica* Ell.; *Mucuna sempervirens* Hemsl.

Le pinitol a également été isolé des écorces de *Leucæna glauca* et des tiges de *Genista pilosa*.

Les rendements sont très variables : *Piptadenia* 1,55 pour 100 g sec, *Cercis* 0,9, *Mucuna* 0,2. Certaines espèces sont très pauvres (*Carmichælia*) et il a parfois été nécessaire d'utiliser la méthode avec épuisement de l'extrait déféqué incorporé au sable. Le *Pithecolobium dulce* Benth. et l'*Erythrina caffra* Thunb. n'ont pas fourni de pinitol.

Cette quatrième liste porte à 181 espèces, 75 genres, le nombre des Légumineuses à pinitol. Il est remarquable de pouvoir relier par un même cyclitol de si nombreuses plantes qui diffèrent par leur répartition géogra-

phique et leur appareil végétatif (ligneux ou herbacé). Sans doute en rapport avec un métabolisme fondamental resté inchangé au cours de l'évolution, la présence constante de pinitol confirme l'homogénéité de cette famille au même titre que la constance de ses caractères floraux.

L-QUÉBRACHITOL. — Le québrachitol a été isolé des espèces suivantes :

Sapindacées : *Arythera arcuata* Radlk.; *Guioa villosa* Radlk. (feuilles) (6).

Éléagnacées : *Elæagnus pungens* Thunb. var. *reflexa* (fruits); *Hippophaë rhamnoides* L. (fruits mûrs en septembre : Rdt 0,35 %); le québrachitol n'avait pas encore été rencontré dans des fruits à pulpe liquide. Ces résultats s'ajoutent à ceux d'études antérieures (7).

SÉQUOYITOL. — Le séquoyitol a été isolé des cônes d'*Abies koreana* Wils. et *A. Pinsapo* Boiss. et des tiges vertes feuillées de *Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng (Rdt 0,17 %). La présence de séquoyitol et l'absence de pinitol confirment les affinités du *Metasequoia* avec les *Taxodium* (2).

L-BORNÉSITOL. — Le L-bornésitol a été isolé des espèces suivantes :

Protéacées : *Macadamia ternifolia* F. Muell.; *Stenocarpus sinuatus* Endl. (rameaux, feuilles).

Rhamnacées : *Rhamnus alpina* L.; *R. leptophylla* C. K. Schn. (feuilles).

Borraginacées : *Omphalodes linifolia* Mœnch; *Alkanna tinctoria* Tausch; *Onosma albo-rosea* Fisch. et Mey.; *O. rupestre* Bieb. (tiges vertes feuillées).

Les rendements sont toujours faibles. Ces espèces s'ajoutent à celles qui figurent dans d'autres Notes (8).

D-ONONITOL. — Le D-ononitol a été isolé des folioles de *Leucæna glauca* (Légumineuse-Mimosoïdée) (Rdt 0,16 %). Les pétioles ont seulement fourni du pinitol. Signalé chez plusieurs Papilionacées (*Ononis*, *Dolichos*, *Vigna*) (9), l'ononitol n'avait pas encore été rencontré chez les Mimosoïdées.

En résumé, ont été isolés de plantes diverses les cyclitols suivants : L-inositol, D-pinitol, L-québrachitol, séquoyitol, L-bornésitol, D-ononitol.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 360.

(2) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2377.

(3) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1678; 244, 1957, p. 382.

(4) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 859; 230, 1950, p. 125; 241, 1955, p. 1838.

(5) Les espèces exotiques proviennent des collections (serres) du Jardin des Plantes de Paris.

(6) Plantes rapportées de Nouvelle-Calédonie en 1951 par M. le Professeur A. Guillaumin.

(7) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1886; 232, 1951, p. 1239.

(8) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2190 et 2423.

(9) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 983.

(*Laboratoire de Chimie, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les propriétés inhibitrices de croissance et toxiniques des extraits de conidies de* Peronospora tabacina *Adam.* Note (*) de M. **Camille Izard** et Mlle **Jeanine Cradouteaud**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que les extraits aqueux obtenus à partir des conidies de *Peronospora tabacina* étaient inhibiteurs pour la croissance rectiligne du coléoptile d'avoine.

Par la suite, nous avons étudié ces mêmes extraits avec le test de Went, de manière à nous rendre mieux compte des possibilités de diffusion de l'inhibiteur. Les spores étaient prélevées directement dans une solution contenant 0,2 ml d'acide acétique et 160 mg de chlorure de potassium par litre. Après une nuit au réfrigérateur, l'extrait était filtré et mélangé à des solutions d'acide indol-β-acétique (AIA) de titre connu. A 3 ml de mélange à éprouver, nous ajoutions deux blocs d'agar à 1,5 % (volume d'un bloc : 48 μl). Après un séjour de quelques heures à + 4°C, les blocs étaient retirés et chacun d'entre eux était découpé en 12 microblocs de 4 μl et dosé. Les photographies étaient prises 90 mn après le début du test. Pour chaque dosage, une courbe d'étalonnage était obtenue avec des solutions d'AIA dans le milieu acide défini ci-dessus. Les expériences portant sur l'influence de l'extrait en fonction de la concentration en AIA ont été instructives comme le montre le tableau suivant où les résultats sont exprimés en *degrés de courbure.*

	Concentration d'AIA (μg/l)				
	8.	16.	25.	33.	50.
Sans inhibiteur	4,4	9,0	12,8	15,5	19,0
Avec »	4,4	8,0	10,9	12,4	14,0

Il est clair qu'une partie au moins de l'inhibiteur est susceptible de diffuser rapidement et que son influence est d'autant plus marquée que la concentration en auxine est plus élevée, ce qui suggère une action interdépendante. En outre, des essais réalisés en faisant varier la concentration en inhibiteur, tout en maintenant constante la teneur en auxine, ont confirmé les résultats déjà obtenus.

Il était alors nécessaire de tenter la purification de l'extrait aqueux et si possible, de séparer l'inhibiteur. Dans ce but, l'extrait acide fut repris trois fois par son volume d'éther. Après réduction sous vide, la fraction éthérée était appliquée sur papier whatman n° 1 (40 × 2 cm). La chromatographie était ascendante avec un développement de 25 cm dans le mélange isopropanol-ammoniaque-eau 10 : 1 : 1. Les biochromatogrammes, réalisés suivant les techniques classiques, ont révélé la présence constante d'une forte inhibition à l'emplacement d'une tache étalée, de fluorescence légèrement bleutée sous l'ultraviolet et de R_f égal à 0,88.

Les expériences ci-dessus ayant montré qu'il était possible de concentrer et de purifier l'extrait inhibiteur, au moins partiellement, nous l'avons

éprouvé sur le tabac. Nous avons tout d'abord repris l'extrait aqueux acide par deux fois son volume d'éther; celui-ci était ensuite évaporé et le résidu, plus ou moins sirupeux, était repris par quelques gouttes d'eau. Le test était conduit de la manière suivante : des feuilles de tabac prélevées sur des jeunes plantes venues en serre, étaient mises en survie en atmosphère humide, à la température et à la lumière naturelle du laboratoire. L'extrait concentré ci-dessus, était déposé sous forme de gouttelettes, entre les nervures de la partie droite du limbe. Une lésion était ensuite pratiquée en piquant le tissu à travers chaque goutte, avec une aiguille. La partie gauche du limbe était traitée de la même façon mais l'extrait était remplacée par de l'eau.

La réaction cellulaire était évidente de 12 à 24 h après le début de l'expérience, comme le montrent les différentes photographies ci-jointes [2]. Elle se traduisait par la formation d'une tache nécrotique, translucide, rappelant le symptôme classique de la « tache d'huile » que provoque l'invasion des tissus par le mycélium du parasite. Bien plus, la faible charge en chlorophylle du matériel étudié permettant l'examen direct sous la lumière de Wood, nous avons constaté que chaque nécrose était entourée d'un halo assez étendu et de fluorescence plus ou moins bleutée. Nous avons également établi deux faits intéressants : 1° que *N. debneyi*, espèce résistante au mildiou, répondait de la même manière qu'une espèce sensible; 2° que la *lésion initiale* jouait un rôle déterminant car en son absence, la nécrose ne se produisait pas et l'examen sous l'ultraviolet restait négatif.

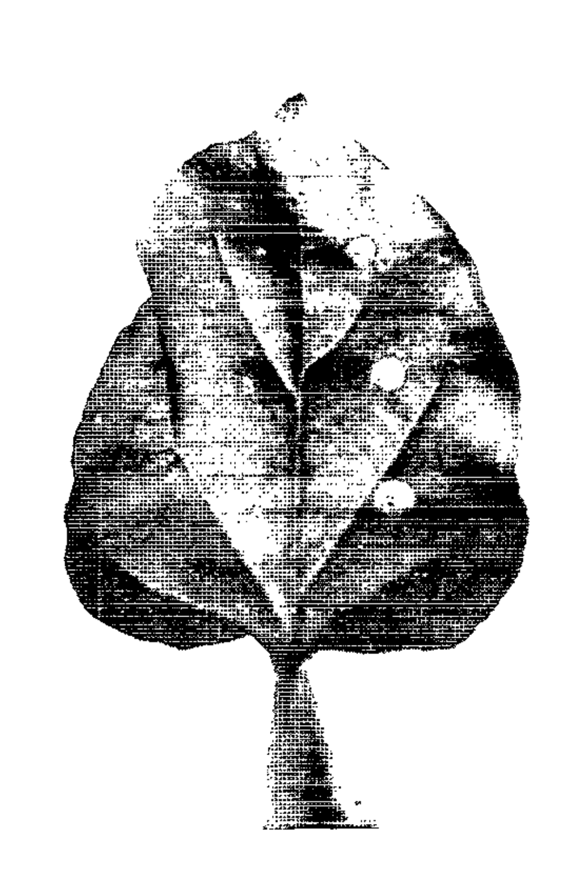
Pour savoir si la substance toxique ainsi mise en évidence était liée à l'inhibiteur de croissance, nous avons isolé celui-ci par chromatographie dans l'isopropanol-ammoniaque-eau (10:1:1), R_f 0,88. Après élution par l'éther, ce dernier était évaporé et le résidu repris par un peu d'eau était éprouvé sur feuille de tabac suivant la méthode indiquée ci-dessus. Les résultats ayant été positifs, il se pourrait que l'inhibiteur soit susceptible de se comporter comme une toxine. Cependant, l'hypothèse de l'existence d'une seconde substance ayant le même R_f que l'inhibiteur mais douée de propriétés toxiniques ne peut être exclue *a priori*.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — *N. glutinosa*.
Fig. 2. — *N. stocktonii*.
Fig. 3. — *N. debneyi*.
Fig. 4. — *N. tabacum* (fluorescence sous l'ultraviolet).
Fig. 5. — *N. tabacum* (lumière du jour).
Fig. 6. — *N. tabacum* : en l'absence de lésion.
La petite tache visible à droite résulte d'une blessure accidentelle au moment du dépôt de l'extrait. Comparer à la figure 5.

(*) Séance du 1er octobre 1962.
(1) C. Izard, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2756.

(*Institut Expérimental des Tabacs, Bergerac.*)


Fig. 1.

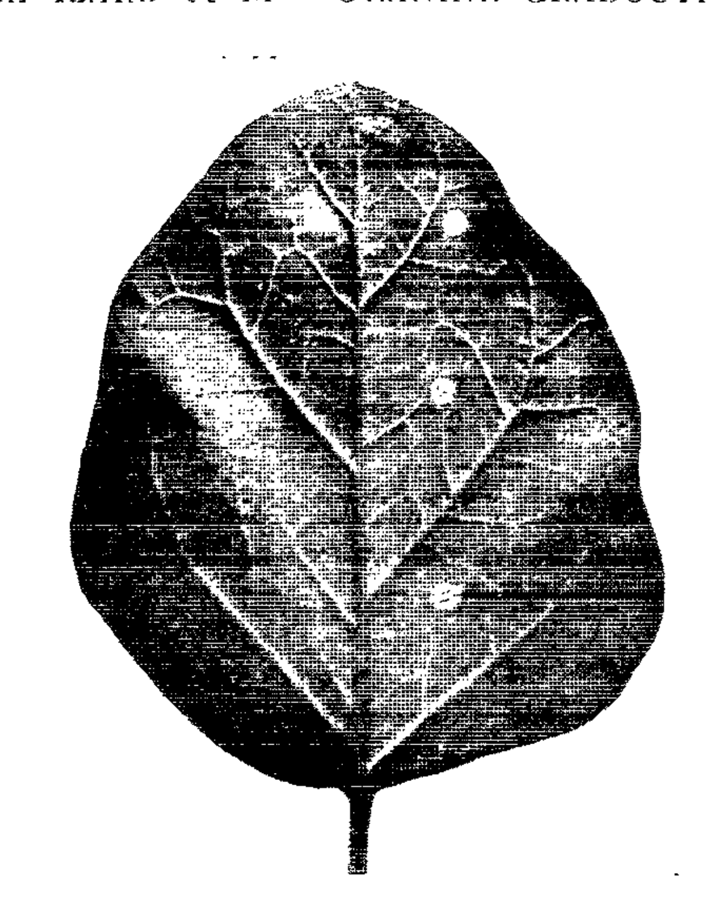

Fig. 2.


Fig. 3.

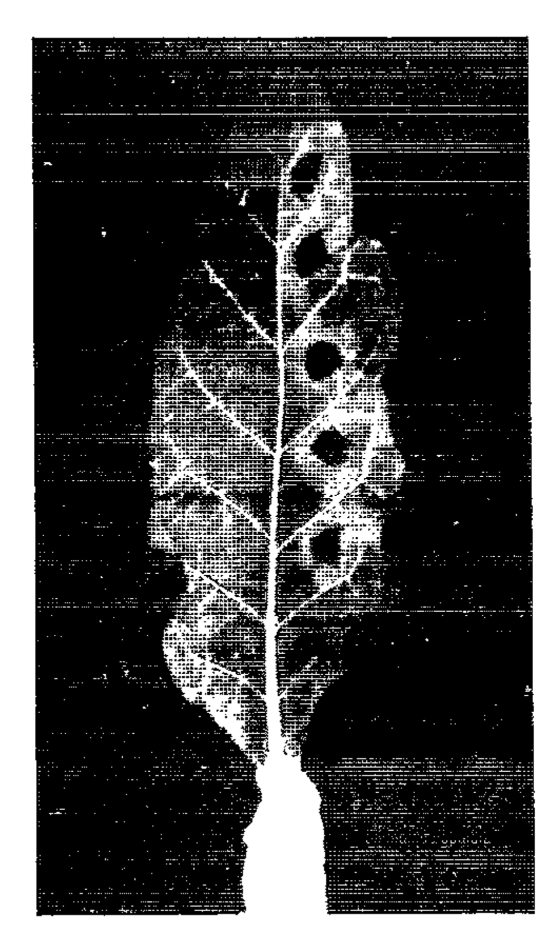

Fig. 4.


Fig. 5.


Fig. 6.

AGRICULTURE. — *Vigueur des arbres fruitiers et épaisseur de sol exploitée par les racines.* Note (*) de MM. **Stéphane Hénin** et **Raymond Gras**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La vigueur des arbres fruitiers est statistiquement liée à l'épaisseur de sol exploitée par les racines, pour des sujets de deux espèces poussant dans des régions différentes.

L'arboriculteur qui désire installer un verger doit connaître les possibilités de développement des arbres fruitiers sur un sol donné. Le technicien s'efforce donc d'établir des relations entre les propriétés du sol et le développement des arbres. C'est par une étude des vergers existants qui permet de relier les caractéristiques du sol au développement du végétal et, en particulier, des racines ([1]), qu'il est possible de rassembler les informations nécessaires à l'arboriculteur.

Pour caractériser le développement du végétal, on a dû définir un indice de vigueur étroitement rattaché à la production de l'arbre, puisqu'il est exceptionnel que, dans une enquête, on puisse connaître les rendements cumulés de l'arbre, critère de la production. Divers travaux ([2]) ont heureusement montré que la longueur de la circonférence du tronc, mesurée dans des conditions standard, permet d'apprécier les potentialités d'un arbre puisque cet indice est en bonne corrélation avec le rendement. Une caractéristique globale de l'exploitation du sol par les racines était nécessaire. L'exploitation du sol est difficile à caractériser, car plusieurs cas peuvent se produire. Les racines peuvent être saines, mais plus ou moins développées en profondeur, arrêtées par des défauts de structure du sol, par un obstacle mécanique, ou par un plan d'eau permanent. Il peut arriver aussi que les racines présentent des nécroses. Nous laisserons de côté ce dernier cas qui correspond à la présence de caractères hydromorphes dans le sol. Finalement la profondeur exploitée par les racines a été retenue comme indice d'exploitation du sol. Cette profondeur a été appréciée sur la paroi d'une tranchée creusée parallèlement au tronc à 1 m environ de celui-ci. C'est la cote, par rapport à la surface, de la radicelle la plus profonde de 1 mm au moins de diamètre. Cette évaluation qui ne tient pas compte de la distribution plus ou moins dense des racines suivant les diverses couches et de sa dissymétrie n'a de sens que si l'on considère un ensemble d'observations.

La prospection a permis de définir plusieurs populations d'arbres fruitiers : dans la Sarthe, pommiers conduits en forme libre et greffés sur franc (effectif : 20) et pommiers en forme palissée greffés sur doucins (effectif : 17) poussant sur des sols de texture lourde à moyenne; dans l'Isère et la Drôme 33 pêchers greffés sur franc ont été retenus, les sols

variant du sable au limon, souvent mélangés de cailloux. Cet ensemble d'observations a été sélectionné à partir d'un ensemble plus vaste, en éliminant les sujets dont les racines présentaient des nécroses.

Une fois ces faits rassemblés, on a cherché à relier statistiquement la longueur de la circonférence du tronc y, à l'âge x_1 de l'arbre, qui variait suivant la plantation, et à l'épaisseur de sol exploité x_2. Pour l'âge de l'arbre, des résultats précédents ont fait choisir un ajustement logarithmique. Pour l'épaisseur de sol exploité, la transformation en inverse a donné une liaison plus étroite que la proportionnalité directe. Cette transformation se justifie puisqu'elle traduit l'influence moins que proportionnelle d'un facteur (ce qui est classique en biologie) et l'existence d'une taille limite du végétal pour un âge donné. Les équations de régressions sont de la forme

$$y = a \log x_1 + \frac{b}{x_2} + c \qquad (b < 0).$$

Les analyses de variance ont montré que les régressions doubles de y en $\log x_1$ et $1/x_2$ sont significatives ainsi que les régressions de y en $1/x_2$ après ajustement de la variable x_1 :

Valeurs de tests F *de Snédécor* (³).

	Pêchers Drôme et Isère.	Pommiers (Sarthe).	
		Forme libre.	Forme palissée.
Régression en $\log x_1$ et $\frac{1}{x_2}$	32,98 (**)	37,05 (**)	46,58 (**)
Régression en $\log x_1$ après ajustement de $\frac{1}{x_2}$	34,89 (*)	7,99 (**)	63,01 (**)
Régression en $\frac{1}{x_2}$ après ajustement de $\log x_1$	30,23 (**)	46,62 (**)	62,97 (**)

(*) Significatif au point 5 %.
(**) Significatif au point 0,1 %.

On pourrait espérer interpréter une telle relation et trouver une liaison plus étroite en substituant à la profondeur d'enracinement une grandeur susceptible *a priori* d'influencer plus directement la croissance : la capacité de réserve en eau du sol. Celle-ci a été calculée à partir des épaisseurs de sol précédemment déterminées, des densités apparentes du sol et des caractéristiques hydriques du sol. Il s'agit des humidités au point de flétrissement (déterminées à l'appareil à membrane sous une pression de 16 kg/cm²) et à la capacité au champ (mesurée empiriquement à l'appareil à plaque sous des pressions variant de 0,09 à 1 kg/cm² suivant les textures) [4]. En substituant à l'épaisseur de sol exploité la capacité de réserve en eau, on obtient encore une régression significative, ce qui est logique. Mais elle est moins étroite que la précédente d'après les tests F de Snédécor.

Ainsi, avec les équations précédentes, l'épaisseur du sol apparaît comme une donnée plus significative que la capacité de réserve en eau du profil. Ceci peut être dû à plusieurs causes : les fonctions de transformation utilisées ne sont peut-être pas celles permettant l'ajustement le meilleur, mais les tests F étant élevés, il est difficile d'espérer une amélioration notable en utilisant d'autres fonctions. On peut mettre en cause la notion même de capacité de réserve en eau, ou ses méthodes de mesure. Il semble plus probable que l'aspect paradoxal du résultat soit dû à une meilleure utilisation par les racines réparties sur une grande épaisseur de sol, soit des éléments fertilisants quasi immobiles : phosphore, potassium, soit de ceux entraînés verticalement, notamment l'azote nitrique.

Quoi qu'il en soit, la profondeur d'enracinement est une donnée en relation étroite avec la vigueur des arbres et constitue un bon critère de la qualité des sols. Par conséquent, en l'absence de plante, toute caractéristique d'un terrain susceptible de limiter l'extension des racines est défavorable, toute technique permettant d'augmenter l'extension en profondeur de l'enracinement est un facteur favorable. La prévision par examen du sol de l'épaisseur exploitable constitue une donnée précieuse pour le praticien.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) S. HÉNIN et col., *Le Profil cultural*, 1960.

(2) D. VON NEUMANN, *Archiv. für Gartenbau*, 4, 1958, p. 1; T. H. MC HATTON, *Proc. Amer. Soc. Hort. Sc.*, 49, 1947, p. 18-20.

(3) DE SNÉDÉCOR, *Calculation and interpretation of analysis of variance and covariance*.

(4) R. GRAS, *An. Agr.*, 13, 1962, p. 2.

(*Laboratoire des Techniques culturales, I. N. R. A.*)

ENTOMOLOGIE. — *Quelques observations sur la construction des cellules royales en présence de plusieurs reines d'Abeilles* (Apis mellifica, *var.* ligustica). Note (*) de MM. **Jacob Lensky** et **Roger Darchen**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons observé la construction de cellules royales dans les cas particuliers suivants : 1° dans des ruches à reine jeune et unique, sous le climat d'Israël; 2° dans des ruches populeuses à reine jeune et unique lorsqu'on apporte des cupules de cire contenant une larve; 3° dans des sociétés polygynes contenant des reines jeunes ou vieilles, des populations faibles ou fortes. Ces résultats ne semblent pas pouvoir être expliqués simplement par un manque de phérormone, par une mauvaise collecte ou une mauvaise distribution de cette substance royale. La variété *Apis mellifica ligustica* fait-elle exception aux règles générales ? Des facteurs différents de la phérormone royale interviennent-ils dans nos expériences particulières ?

Au cours d'expériences sur la polygynie expérimentale d'*Apis mellifica* [Darchen, Lensky (1), (2), (3)], nous avons été amenés à remarquer quelques phénomènes inattendus à propos de la construction des cellules royales.

Lieux et saisons. — Sur les cinq séries d'expériences que nous présentons, seule la première a été effectuée aux environs de Paris durant l'été et l'automne. Les quatre dernières se sont déroulées dans la région de Tel Aviv (Faculté d'Agriculture de Réhovot, Israël) durant le printemps et l'été. En France, les Abeilles profitaient des fleurs communes des pâturages et d'une distribution régulière de sirop de sucre; en Israël, elles n'avaient à collecter que le nectar des *Citrus* et d'*Eucalyptus*.

Matériel et méthode. — *a.* Dans un laboratoire, une ruche vitrée, ouverte à l'extérieur et contenant un cadre normal Dadant servait d'habitation à la colonie d'Abeilles pour la première série d'expériences. En revanche, des ruches normales Langstroth-Root protégeaient les colonies d'Abeilles en Israël.

b. Les Abeilles utilisées étaient de la race *Apis mellifica*, var. *ligustica* (ce détail peut être important comme nous le noterons plus loin).

c. Toutes les reines ont eu leur dard sectionné sous anesthésie à l'éther ou à l'anhydride carbonique [Darchen (4), (5)]. Cependant, pour obtenir de meilleures opérations, nous avons utilisé l'appareil à insémination artificielle de Roberts et Mackensen (6).

d. Enfin, nos reines n'ont reçu aucun marquage coloré afin d'éviter une réaction aggressive possible des Abeilles à la vue ou bien à l'odeur de la peinture ou du vernis : nous nous contentions de couper une partie plus ou moins longue d'une aile.

Expériences. — *Expérience n° 1.* — Dans la ruchette vitrée, on introduit deux reines au moyen d'une seule boîte d'introduction *grillagée*. Elles sont délivrées et acceptées après 3 jours par la petite colonie. Les reines restent très souvent l'une près de l'autre avec leur propre cour

pendant plusieurs mois. Cependant, les Abeilles commencent à construire des cellules royales 2 jours avant la libération des reines.

Expérience n° 2. — Deux *vieilles* reines âgées de 2 ans et une *jeune* reine âgée de 3 semaines sont acceptées par une petite colonie d'Abeilles. Très rapidement, la population occupe cinq corps de ruche Langstroth et construit cinq cellules royales.

Expérience n° 3. — Trois jeunes reines âgées de 3 semaines cohabitent sur trois cadres de couvain entourées de quelques milliers d'individus (faible colonie). Les Abeilles construisent une cellule royale.

Expérience n° 4. — Une première fois pendant la saison d'essaimage et une deuxième fois en dehors de cette saison, nous donnons des cellules royales à élever dans deux fortes colonies possédant chacune une seule reine. Les deux populations ont élevé les larves royales. L'une d'entre elles a accepté deux fois un élevage royal. A noter que pendant toute l'année apicole, à Rehovot, de très nombreuses colonies ont changé leur unique jeune reine de l'année.

REMARQUES GÉNÉRALES. — Dans toutes nos expériences, les reines pondent normalement et chacune possède une cour d'une dizaine de sujets.

DISCUSSIONS. — 1° Ces résultats sont totalement différents de ceux de Kovtun (7) qui signalait l'absence de cellules royales dans des sociétés polygynes d'Abeilles; 2° ils s'accordent avec ceux de Melnik (8) d'une part, qui avait trouvé des cellules royales dans une ruche à plusieurs reines; 3° avec ceux de Vuillaume [(9), (10)], d'autre part, qui a réussi des élevages royaux avec des reines libres dans les ruches; 4° pour expliquer ces anomalies aux règles générales [observées par Butler (11), (12), (13), (14)], Pain (15), Simpson (16) et Vuillaume (10), on invoquait régulièrement soit le mauvais état de la reine, son manque d'attractivité, ou bien encore son incapacité à fournir assez de phérormone à toute une forte colonie, ou bien enfin un léchage insuffisant de la reine par les Abeilles, entraînant une mauvaise répartition de la substance royale. Il est bien possible que tous ces facteurs agissent séparément ou simultanément pour déclencher un changement de reine. Cependant, les résultats de nos expériences viennent poser de nouvelles questions : — *a.* le mauvais état des reines ou leur manque d'attractivité ne peut être invoqué dans aucune des expériences précédentes parce qu'elles sont libres, parce qu'elles pondent toutes régulièrement et sont entourées d'une cour normale. D'autre part, il est impossible d'affirmer raisonnablement que dans notre rucher de très nombreuses jeunes reines uniques remplacées par les Abeilles étaient anormales; — *b.* à la rigueur, si l'on peut arguer que dans les expériences nos 2, 4 et 5; les populations étaient tellement fortes que même trois reines étaient incapables de fournir une quantité suffisante de phérormone à tous les individus, l'expérience n° 3 où il y a une moyenne d'une reine par cadre vient éliminer cette hypothèse. On ne peut davan-

tage invoquer d'autres arguments comme une mauvaise collecte de la phérormone ou une mauvaise répartition de la substance royale.

Malheureusement, nous n'apportons pas de réponse à ces problèmes. Au contraire, nous posons deux nouvelles questions : 1° Sommes-nous en face d'un cas particulier propre à la variété *ligustica* ou bien 2° des facteurs différents de la phérormone royale interviennent-ils dans nos expériences ? Dans une très récente publication d'ailleurs, Butler lui-même admet maintenant et prouve clairement que la phérormone royale, dite « Queen Substance », n'est pas la seule substance responsable de l'inhibition des cellules, mais qu'il faut invoquer en plus l'action de substances volatiles.

(*) Séance du 1er octobre 1962.
(1) *In extenso* dans Insectes sociaux (sous presse).
(2) *Ibid.*
(3) *Ibid.*
(4) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 203.
(5) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 934.
(6) U. S. D. A.-E. T., 250, 1948.
(7) *Pchelovodstvo*, 26, 1949, p. 413-414.
(8) *Pchelovodstvo*, 28, 1951, p. 36-37.
(9) *Insectes sociaux*, 4, 1957, p. 113-138.
(10) *Comptes rendus*, 246, 1959, p. 1927.
(11) *Trans. R. ent. Soc. London*, 105, 1954, p. 11-29.
(12) *Insectes sociaux*, 4, 1957, p. 211-223.
(13) *Bee World*, 40, 1959, p. 269-275.
(14) *Proc. Roy. ent. Soc. London*, 35, 1960, p. 129-132.
(15) *Thèse*, I. N. R. A., Paris, 1961, 103 pages.
(16) *Insectes sociaux*, 5, 1958, p. 77-95.
(17) *J. Ins. Physiol.*, 7, 1961, p. 258-264.

(Laboratoire de Recherches Apicoles, I. N. R. A., Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

PHYSIOLOGIE. — *Action de la température sur les échanges en potassium de coupes de cortex rénal de Cobaye. Relation possible avec les acides ribonucléiques.* Note (*) de MM. **Joseph Stolkowski, Alain Reinberg** et **Bernard Lubochinsky**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude comparée des échanges de potassium dans des coupes de cortex rénal de Cobaye à 37 et 26° permet de dissocier processus d'échange et flux net de potassium. Les dosages simultanés d'acides ribonucléiques (RNA) et de K^+, l'action d'antimétabolites des acides nucléiques, combinée aux variations de température conduisent à désigner le renouvellement du RNA ou tout autre processus qui lui serait lié comme pouvant être à l'origine de l'entrée du K^+ dans les cellules.

Matériel et méthodes. — Nous utilisons des coupes de cortex rénal de Cobaye; ces coupes ne doivent pas être trop minces pour garder le maximum possible de cellules intactes : elles ont 0,4-0,5 mm d'épaisseur. Elles sont placées en survie dans un milieu comparable à celui de Mudge [1], comprenant, en mM : ClNa, 140; ClK, 5; Cl_2Ca, $2H_2O$, 0,7; glucose, 5,55; NaH_2PO_4, H_2O, 0,6; Na_2HPO_4, $12H_2O$, 3,1; pH final 7,3. L'oxygénation et l'agitation dans les tubes d'expérience sont assurées par un dégagement d'oxygène pur (3 l/mn). Le RNA et le DNA totaux sont dosés selon Steinert [2] en utilisant pour extraire le RNA de l'acide perchlorique 2,5 N. On suit l'incorporation de ^{14}C dans le RNA; celui-ci est extrait du tissu selon une méthode classique [3]; on dose ensuite le ^{14}C au « flow-compteur » Tracerlab, à 40 % d'efficacité.

Résultats. — Mudge [1] avait montré que si l'on soumet des coupes de cortex rénal à des températures croissantes (4, 10, 26 et 37°) on obtient un maximum de concentration intracellulaire en K^+ à 26°. Nous observons qu'il existe un « plateau » entre 15 et 26° pour la teneur en K^+, au lieu d'un sommet à 26°. Les variations de concentration en RNA sont parallèles, dans l'ensemble, à celles du K^+, surtout à 26 et 37° (tableau I). Si l'on suit l'incorporation du ^{42}K en fonction du temps (*fig.* 1) à 26 et à 37° on constate qu'il existe deux phases distinctes dans la courbe de charge : l'une qui dure 45 mn et pendant laquelle l'entrée du ^{42}K est plus élevée à 37 qu'à 26°, l'autre où l'entrée est plus grande à 26 qu'à 37°, alors que la teneur en K^+ total est plus grande à 26 qu'à 37° pendant toute la durée de l'expérience. Il semble donc que dans la première phase l'échange du radio-K soit le processus dominant et que, dans la deuxième phase, les variations d'ensemble du K^+ (le flux net) soient reflétées par les mouvements du ^{42}K.

Au cours de ces expériences le sodium évolue régulièrement en sens inverse du K^+.

Nous avons comparé les vitesses d'entrée et de sortie du potassium à 26 et 37° en passant à ces deux températures des coupes préalablement préparées à 21°. Dans les premières minutes, les vitesses d'entrée sont

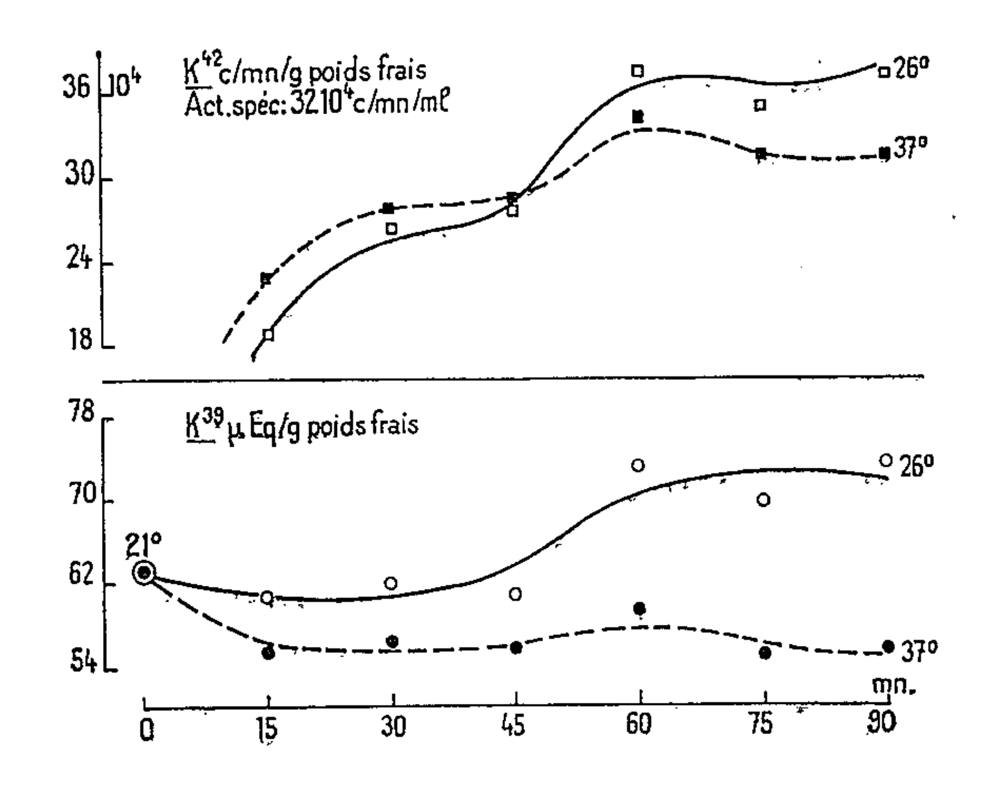
TABLEAU I.

Potassium, sodium, RNA, DNA, *teneur en eau, à quatre températures.*

	Température...	4°.			15°.			26°.			37°.		
		m.	*n.*	σ_m.	*m.*	*n.*	σ_m.	*m.*	*n.*	σ_m.	*m.*	*n.*	σ_m.
Poids sec (μéquiv/g).	^{39}K............	139	25	3,22	268,5	15	3,84	267	25	4,15	160	40	3,20
	^{24}Na............	280,4	25	3,11	255	15	4,42	248	25	4,40	263	40	3,06
Poids sec délipidé (μ/at P/g)	RNA...........	74,4	8	0,42	74,8	8	0,44	75,3	13	0,40	71,6	18	0,42
	DNA...........	33,9	8	0,65	34,5	8	0,70	31,2	13	0,79	31,2	18	0,60
	Acidosoluble....	6,6	8	0,60	7,8	8	0,61	7,8	13	0,52	7	18	0,48
	Eau (% du poids frais).........	70,9	25	0,48	67,8	15	0,60	67,6	25	0,53	70,4	40	0,44

m, moyenne; *n*, nombre d'échantillons; σ_m, erreur standard de la moyenne.
Préparation des coupes à 21° environ. Durée des essais : 90 mn.

légèrement plus élevées à 37 qu'à 26° mais la vitesse de sortie est beaucoup plus forte à 37° qu'elle ne l'est à 26°; on s'explique ainsi que la concentration en K^+ soit déjà plus faible à 37 qu'à 26°. L'écart est très net après 15 mn d'expérience. On peut enfin démontrer que les cellules restent vivantes pendant les essais en opérant de la manière suivante : on amène à 26° des coupes qui ont préalablement perdu du K^+ en passant de 21 à 37°; on constate qu'elles en accumulent de nouveau.



Le dosage du RNA total à 26° ne montre pas de variation significative, alors que les cellules s'enrichissent en K^+, de sorte qu'on peut admettre que la masse du RNA présente dans la cellule n'est pas le facteur responsable de l'entrée du K^+. Nous avions déjà formulé une conclusion identique après avoir fait agir de la ribonucléase sur des cellules vivantes : on obtient un appauvrissement en K^+, sans variation de la concentration en RNA [4]. Mais il ne semble pas qu'on puisse éliminer l'intervention du « métabolisme » du RNA dans ce processus : nous avons montré dans des travaux antérieurs [3] qu'en diverses circonstances où l'on provoque une variation

de la concentration intracellulaire en K^+ [par l'intervention de facteurs divers : pression osmotique, hormones corticostéroïdes, température (sur des cœurs d'*Helix aspersa*), etc.] on détecte une variation de même sens du RNA total. Cette coïncidence entre les fluctuations de la concentration en RNA et en K^+ aussi bien que les exceptions s'expliquent si l'on considère que la concentration en RNA à un moment déterminé peut refléter les variations qui affectent le métabolisme du polymère. Les résultats suivants viennent à l'appui de cette conception : la RN-ase (150 μg/ml) appauvrit les coupes de rein en potassium, alors qu'un alcool polyvinylique sulfoné (66 μg/ml), inhibiteur de la RN-ase, les enrichit en K^+; l'aminoptérine (10 μg/ml), antimétabolite des acides nucléiques, les appauvrit. Nous avons étudié plus en détail l'action d'un autre antimétabolite, le D. O. N. (6) (20 μg/ml); il appauvrit les cellules en K^+; mis en œuvre lors du passage des coupes de 37 à 26°, le D. O. N. inhibe l'accumulation de 66,5 % et, à 37°, appauvrit le tissu en K (tableau II). Le D. O. N. pénètre bien dans les cellules, car il inhibe l'incorporation du ^{14}C dans les acides nucléiques (formiate marqué au ^{14}C) (tableau II).

Tableau II.

Potassium, sodium, incorporation du formiate ^{14}C *dans le* RNA *et le* DNA *en présence et en absence de D. O. N., à deux températures (moyennes de trois séries d'expériences).*

	Température...	37°.	37°.		26°.	
		Temps zéro.	Témoin.	+ D. O. N.	Témoin.	+ D. O. N.
Poids sec (μéquiv/g).	^{39}K	172,6	166,1	145,3 (**)	205,5	183,6 (**)
	^{24}Na	258	–	–	220	221
Formiate ^{14}C incorporé (*) (c/mn/g). Poids sec délipidé.	Dans le RNA ...	–	97 500	19 400	19 600	10 000
	Dans le DNA ...	–	26 400	7 330	3 250	2 400 (**)

Équilibre à 37° pendant 60 mn. Durée de l'expérience : 120 mn.
(*) Activité spécifique de la solution : 31 900 c/mn/0,1 μmole de formiate.
(**) Diffère significativement du témoin correspondant.

Le D. O. N. est sans action sur le sodium; il n'a pas d'action non plus sur la sortie du K^+, il n'agit que sur le *mouvement d'entrée*.

Nous poursuivons ces recherches pour essayer d'identifier, en relation avec le métabolisme du RNA, le système de transport du potassium.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) G. H. Mudge, *Amer. J. Physiol.*, 165, 1951, p. 113.
(2) M. Steinert, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 549.
(3) J. Stolkowski, *Potassium Symposium Amsterdam*, Institut international de la Potasse, Berne, 1960, p. 535-768.
(4) J. Stolkowski et A. Reinberg, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2420.
(5) K. Yagi et Y. Khouvine, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 477.
(6) 6-diazo-5-oxo-L-norleucine, analogue de la glutamine.

(*Laboratoire de Physiologie chimique*, 1, *rue Guy-de-la-Brosse, Paris*, 5e.)

PHYSIOLOGIE. — *Sensibilité aux rayons X de la durée de développement des œufs de* Bombyx mori *lorsque l'irradiation est effectuée quelques heures après le début de l'incubation.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Legay** et **Pierre Teulade**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Dans le cadre de l'étude des rayonnements ionisants à faible dose, nous avons été amenés à rechercher des critères de sensibilité autres que celui de létalité [(1), (2)]. Nous avons utilisé comme matériel biologique des œufs de *Bombyx mori* L. (race monovoltine, type 200/300 des Établissements Roustan) et nous avons mesuré entre autres les variations du temps de développement en fonction des doses administrées. Nous entendons par temps de développement celui qui s'écoule entre le début de l'incubation et le moment de l'éclosion. Il nous est donné par la moyenne pondérée des temps de développement des larves écloses chaque matin.

Les irradiations par rayons X ont été effectuées dans les conditions suivantes : 80 kV, 4 mA; filtre, 0,5 mm/Al; distance à l'anticathode, 20 cm; débit, 39 r/mn.

Les œufs après avoir subi les conditions d'élimination de la diapause (6 mois d'estivation à 20°C, 4 mois de froid à 3°C) étaient placés en incubation (22°C, 80 % d'humidité) le matin, dès leur sortie du frigidaire. Ils étaient irradiés le soir même aux doses suivantes : 0 (témoin), 500, 1000, 2 000, et 3 000 r et replacés dans des conditions normales d'incubation sitôt après irradiation (celle-ci ayant lieu à 23°C environ).

Dans une série expérimentale nous avons employé 450 œufs pour chaque dose. Après irradiation, nous avons divisé ce matériel en trois lots de 150 œufs chacun, constituant ainsi des répétitions concernant le développement embryonnaire.

Nous donnons ici à titre d'exemple les résultats de l'une des trois séries expérimentales complètes réalisées :

	Doses (r).				
	0.	500.	1 000.	2 000.	3 000.
Moyennes des durées de développement...	14,07	14,90	15,80	16,56	17,17
Moyennes des pourcentages de mortalité...	4,14	2,83	8,20	27,56	42,94

Le temps de développement croît avec la dose. Une analyse de la variance révèle que tous les traitements diffèrent significativement du témoin, et diffèrent entre eux. Le pourcentage de mortalité augmente également avec la dose, mais une étude statistique analogue montre que la mortalité ne diffère significativement de celle des témoins qu'à partir de 1000 r. Ces faits sont confirmés par l'examen des données numériques de cinq séries de trois lots chacun, correspondant à des conditions diverses d'élimination de la diapause et d'incubation, mais limitées aux doses 0 et 500 r.

Les durées moyennes de développement sont les suivantes :

Témoins	14,60	15,17	14,07	12,87	12,76
500 r	14,80	15,92	14,90	13,77	12,91

et les pourcentages moyens de mortalité :

Témoins	6,06	2,51	4,14	9,44	13,99
500 r	5,92	0,64	2,83	16,35	14,30

L'interprétation par la méthode des couples permet de conclure à une différence significative des temps de développement et à l'absence de toute différence pour les mortalités.

La durée de développement se révèle ainsi un critère sensible aux faibles doses, sans doute en raison de la précision de sa mesure. Il faut par contre souligner qu'aux fortes doses la mortalité augmente beaucoup plus vite : à 3 000 r, elle est dix fois plus forte que chez les témoins, alors que le temps de développement s'est accru de 20 % seulement. Dans les limites de sensibilité, nous avons vérifié que le temps de développement d'une part, le pourcentage de mortalité d'autre part sont directement proportionnels aux logarithmes des doses, donc proportionnels entre eux. Il pourrait de ce fait s'agir de manifestations différentes d'un même mécanisme.

Cependant, si l'irradiation a lieu après cinq jours d'incubation, on n'observe à 2 000 r aucun accroissement du temps de développement alors que la mortalité est très significativement supérieure à celle des témoins. Le problème des interactions entre les doses et le moment de l'irradiation au cours de la vie embryonnaire appelle donc de nouvelles recherches.

Ce travail a bénéficié de l'aide matérielle du Commissariat à l'Énergie Atomique (Contrat n° 4344/r).

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) J. P. Lamarque et C. Gros, *Brit. J. Radiol.*, 18, 1945, p. 293-296.

(2) S. Paulov, *Folia Biologica*, 7, 1961, p. 281-284.

(Laboratoire de Zoologie expérimentale, Faculté des Sciences, Lyon.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effets chez la Lapine de l'ocytocine et de la prolactine sur les acides nucléiques de la glande mammaire.* Note (*) de M. **Robert Denamur**, présentée par M. Robert Courrier.

L'ocytocine et la prolactine aux doses utilisées dans ce travail ont une action différente sur les acides nucléiques des glandes mammaires de lapines sevrées au 5e jour de lactation.

Benson et Folley (1957) ([1]) expérimentant sur la Ratte, attribuent à l'ocytocine le rôle de médiateur chimique contrôlant la sécrétion et la libération de la prolactine hypophysaire. Cette hypothèse fait jouer à l'hypothalamus un rôle stimulant la sécrétion de prolactine; elle s'oppose à celles de Desclin (1956) ([2]) et d'Everett (1954, 1956) [([3]), ([4])] affirmant le rôle freinateur de l'hypothalamus sur les sécrétions lutéotrophiques hypophysaires.

Il nous a paru intéressant de rechercher si l'ocytocine a des effets comparables à ceux de la prolactine sur la structure et l'activité de la glande mammaire, dans d'autres espèces que la Ratte. Dans une publication précédente (Denamur, 1962) ([5]), nous avons mis en évidence l'action différente de ces deux hormones sur la quantité et la composition en nucléotides acidosolubles des glandes mammaires de lapines sevrées au 5e jour de lactation. Au cours du présent travail nous avons utilisé le même dispositif expérimental qu'antérieurement, mais les effets du sevrage, de l'ocytocine et de la prolactine, ont été enregistrés par les variations quantitatives des RNA et des DNA de la glande mammaire.

Le tissu mammaire est fractionné selon Schmidt et Thannhauser, puis le RNA est estimé après isolement chromatographique des ribonucléotides 2'-3' sur Dowex 1 et le DNA par le dosage de la guanine et de l'adénine séparées par chromatographie sur Dowex 50. Les fractionnements chromatographiques sont indispensables, car il existe dans les extraits de glande mammaire des interférents non spécifiques des réactions colorées, ou de l'absorption ultraviolette. Ceux-ci variables en nature et en équilibre suivant les stades physiologiques rendent très imprécises les méthodes originales de Schmidt et Thannhauser (1945) ([6]) ou de Schneider (1945) ([7]).

L'étude présente porte sur 150 lapines en première lactation. Les résultats sont consignés dans le tableau I.

1. Le sevrage entraîne des modifications rapides et importantes que reflètent les variations des acides nucléiques. Les RNA sont plus sensibles que les DNA à l'arrêt de la stimulation hormonale et à l'accumulation du lait dans les acini. Bien que la quantité de RNA par glande mammaire soit très diminuée dès le 1er jour, elle n'est significativement différente de la quantité normale qu'à partir du 3e jour, mais il faut attendre le 5e jour pour constater une diminution significative des DNA par glande mam-

TABLEAU I.

Stade de lactation.	Nombre d'animaux.	µg de P. RNA (*) par 100 mg MSD (*).	µg de P. RNA (*) par glande mammaire.	µg de P. DNA (*) par 100 mg MSD (*).	µg de P. DNA (*) par glande mammaire.	P. RNA / P. DNA.
Lactation normale.						
5e jour	9	466,45 ± 17,83	38 713 ± 3 019	141,45 ± 6,53	11 860 ± 1 202	3,31 ± 0,1
8e »	5	475,54 ± 14,16	43 299 ± 2 445	136,52 ± 8,17	12 418 ± 880	3,57 ± 0,17
10e »	5	474,54 ± 12,15	49 831 ± 1 610	124,02 ± 7,55	13 126 ± 1 028	3,87 ± 0,45
15e »	10	459,11 ± 21,61	41 553 ± 3 211	113,12 ± 4,81	10 113 ± 486	4,09 ± 0,2
25e »	5	455,3 ± 23,82	44 895 ± 4 598	125,87 ± 6,91	12 404 ± 1 307	3,62 ± 0,1
Sevrage total au 5e jour de lactation.						
+ 1 jour de sevrage	6	368,12 ± 26,06	31 986 ± 4 597	132,37 ± 8,05	11 495 ± 1 549	2,80 ± 0,18
+ 3 jours »	8	199,12 ± 20,5	13 733 ± 1 917	125,01 ± 9,43	8 303 ± 764	1,60 ± 0,14
+ 5 » »	6	129,26 ± 8,21	10 441 ± 1 521	99,98 ± 7,04	8 093 ± 834	1,33 ± 0,13
+ 10 » »	6	120,28 ± 7,14	4 961 ± 693	125,2 ± 4,54	4 983 ± 442	0,9 ± 0,06
+ 20 » »	6	71,55 ± 3,38	1 730 ± 186	106,19 ± 3,15	2 537 ± 209	0,68 ± 0,05
Ocytocine après sevrage total au 5e jour de lactation.						
+ 1 jour, 3 × 1 U. I. (**)	7	362,65 ± 35,03	31 396 ± 4 195	118,8 ± 9,9	10 301 ± 1 127	3,06 ± 0,23
+ 3 jours, 3 × 1 »	6	228,16 ± 6,49	14 866 ± 337	117,22 ± 4,59	7 589 ± 637	1,95 ± 0,06
+ 5 » 3 × 1 »	6	124,25 ± 7,2	8 017 ± 583	103,2 ± 3,28	6 655 ± 392	1,19 ± 0,05
+ 10 » 3 × 1 »	6	109,74 ± 5,15	4 036 ± 288	128,21 ± 7,92	4 649 ± 209	0,88 ± 0,07
+ 10 » 6 × 1 »	5	133,36 ± 14,19	5 650 ± 1 004	130,78 ± 6,88	5 404 ± 633	1,02 ± 0,07
Prolactine après sevrage total au 5e jour de lactation.						
+ 1 jour, 2 × 200 U. I. (***)	5	401,14 ± 30,31	39 166 ± 1 732	123,03 ± 9,83	12 080 ± 714	3,28 ± 0,2
+ 3 jours 2 × 200 »	5	305,28 ± 15,2	36 298 ± 2 734	116,43 ± 16,57	13 785 ± 1 043	2,65 ± 0,34
+ 5 jours 2 × 50 »	6	182,84 ± 11,65	24 308 ± 2 219	92,85 ± 8,47	11 936 ± 668	2,02 ± 0,11
+ 5 jours 2 × 100 »	7	255,08 ± 46,2	28 848 ± 5 687	102,51 ± 9,38	11 385 ± 1 185	2,07 ± 0,11
+ 5 jours 2 × 200 »	10	238,39 ± 11,39	32 040 ± 4 534	89,35 ± 4,54	11 151 ± 1 031	2,68 ± 0,08
+ 10 jours 2 × 50 »	5	117,67 ± 6,47	9 485 ± 1 120	84,37 ± 7,14	6 658 ± 499	1,45 ± 0,1
+ 10 jours 2 × 100 »	9	140,22 ± 12,46	13 414 ± 2 357	94,26 ± 6,38	8 707 ± 888	1,47 ± 0,15
+ 10 jours 2 × 200 »	7	160,51 ± 30,91	19 379 ± 2 412	107,14 ± 6,72	12 129 ± 1 713	1,66 ± 0,13

(*) RNA, acide ribonucléique; DNA, acide désoxyribonucléique; MSD, matière sèche dégraissée.

(**) Ocytocine synthétique Syntocinon.

(***) Prolactine Byla, lot n° LA 47 (20 U. I./mg).

maire. Au 10e jour après le sevrage les quantités de RNA et de DNA par glande mammaire sont respectivement environ 9 et 2 fois plus faibles que les valeurs correspondantes des animaux témoins. Le rapport RNA/DNA est inférieur à 1, ce qui traduit l'arrêt des phénomènes sécrétoires (Denamur, 1961) [8].

2. Les animaux sevrés recevant 3 ou 6 U. I. d'ocytocine par jour présentent la même évolution de leurs constituants nucléiques que les animaux sevrés totalement. Les quantités de RNA et de DNA par glande mammaire ne sont pas significativement différentes entre les deux groupes pour tous les stades étudiés.

3. Les animaux sevrés recevant de la prolactine présentent tous, quelles que soient les doses, une structure et une activité mammaire supérieures à celles des animaux sevrés ou sevrés-injectés d'ocytocine. Les variations des acides nucléiques dépendent de la dose de prolactine. Les quantités de RNA par glande mammaire diminuent plus rapidement que celles du DNA, ce qui indique que les phénomènes sécrétoires sont atteints avant que la structure de la glande mammaire soit modifiée. Ce n'est en effet qu'au 10e jour après le sevrage que le DNA par glande mammaire diminue significativement pour les doses 2×50 et 2×100 U. I. de prolactine. Le rapport RNA/DNA très fortement abaissé reste cependant toujours supérieur à 1, même 10 jours après le sevrage.

La prolactine et l'ocytocine (tout au moins aux doses utilisées) n'ont pas une action identique sur les acides nucléiques de la glande mammaire. Toutefois ces expériences ne permettent pas d'éliminer la possibilité que l'ocytocine puisse libérer des quantités de prolactine relativement importantes. Celles-ci seraient cependant trop faibles pour être détectées par ce dispositif expérimental qui nécessite de grosses quantités de prolactine pour s'opposer à l'action inhibitrice de l'accumulation du lait. C'est pourquoi nous rapporterons prochainement l'action de fortes doses d'ocytocine associées ou non à la prolactine, mais aussi les effets de l'ocytocine sur la lactogenèse à la fin de la pseudo-gestation, phénomène qui peut se manifester avec des quantités plus faibles de prolactine.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) G. K. Benson et S. J. Folley, *J. Endocrin.*, 16, 1957, p. 189.
(2) L. Desclin, *Ann. Endocrin.*, 17, 1956, p. 586.
(3) S. W. Everett, *Endocrinology*, 54, 1954, p. 685.
(4) S. W. Everett, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 786.
(5) R. Denamur, *XVIe Intern. Dairy Congr.*, Section I : 1, Copenhague.
(6) G. Schmidt et S. J. Thannhauser, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 83.
(7) W. C. Schneider, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 293.
(8) R. Denamur, *Ann. Endocrin.*, 22, 1961, p. 767.

(*Station de Physiologie animale, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Existence de plusieurs systèmes neurosécrétoires hypothalamo-hypophysaires chez les Poissons Elasmobranches* Scyliorhinus caniculus *et* Sc. stellaris. *Microscopie ordinaire et microscopie électronique.* Note (*) de M. **Jean Mellinger**, transmise par M. Maurice Fontaine.

Les fibres préoptico-hypophysaires innervant directement les cellules intermédiaires contiennent des granules de 180 mμ, identiques à ceux de la majorité des neurones préoptiques observés. Certains neurones préoptiques et les terminaisons alcian-positives de l'éminence médiane contiennent des granules de 130 mμ. Le noyau du tuber, nouvellement décrit, est le siège d'une activité sécrétoire peu apparente histologiquement. Ses granules, de 80 mμ de diamètre, aboutissent probablement sur les glomérules du système porte hypophysaire.

Mazzi [1] et Scharrer [2] ont décrit le noyau neurosécrétoire préoptique chez les Roussettes et les terminaisons de la voie préoptico-hypophysaire parmi les cellules intermédiaires, dans le lobe dit « neuro-intermédiaire ». La description d'un appareil vasculaire spécialisé, établissant des relations circulatoires précises entre l'hypothalamus (suivant la nomenclature en usage : l'éminence médiane) et l'adénohypophyse, chez *Scyliorhinus caniculus* (L.), permettait d'envisager l'existence de relations neurohumorales semblables à celles qu'on connaît chez les Tétrapodes [3]. Les premières études histologiques nous avaient montré peu de trajets neurosécrétoires près des capillaires spéciaux. Certains cas favorables et, surtout, l'emploi du microscope électronique ont permis d'établir que la surface neurale, en rapport avec les deux glomérules capillaires, encadrant l'éminence médiane, porte de nombreuses terminaisons neurosécrétoires [4]. Ce travail a été poursuivi.

Notre matériel a été récolté à l'occasion de séjours effectués à l'Institut de Biologie maritime et régionale de Wimereux (Pas-de-Calais). Plus de 150 exemplaires de *Scyliorhinus caniculus* et un de *Sc. stellaris* ont servi pour l'étude histologique (fixation au Bouin-Hollande, inclusion à la paraffine, coloration au bleu alcian à pH 3 après oxydation, suivi d'érythrosine, PAS, etc.). Pour la microscopie électronique, des fragments tissulaires bien repérés ont été prélevés chez une dizaine de *Sc. caniculus* (fixation au Palade, inclusion dans les méthacrylates, étude au microscope Elmiskop I de Siemens). L'espèce *Sc. stellaris* ne se signale par aucune différence, sauf par la beauté de ses images histologiques. Nous avons étudié les neurones préoptiques, le faisceau préoptico-hypophysaire dans la partie postérieure de l'éminence médiane et dans la tige pituitaire, les terminaisons dans l'éminence médiane et dans le lobe neuro-intermédiaire, le noyau du tuber enfin, que nous décrivons pour la première fois.

Les neurones neurosécrétoires préoptiques présentent les variations individuelles que Mazzi a décrites comme les manifestations d'un cycle sécrétoire. Nous n'avons pas retrouvé de vacuoles périphériques, telles

qu'on en a souvent observé dans ces éléments glandulaires, sauf dans le cas d'une fixation défectueuse. Au microscope électronique, une vingtaine de neurones ont été étudiés. Nous n'insistons pas sur leur structure cytoplasmique, comparable à celle décrite chez les Téléostéens [(5), (6)]. On ne distingue que rarement deux zones tranchées. L'ergastoplasme est refoulé vers les pôles de la cellule, contre la membrane cytoplasmique. Les formations golgiennes et les mitochondries sont localisées de préférence autour du noyau. Les granules, abondants, ont un diamètre réel voisin de 180 mμ, le plus souvent, il varie entre 150 et 200 mμ. Dans quelques cellules, le maximum se situait pourtant aux alentours de 130 mμ, fait qui nous a paru intéressant quand, nous reportant aux terminaisons de l'éminence médiane, nous avons constaté que les granules y avaient les mêmes dimensions.

Dans l'éminence médiane, dont seule la région glomérulaire avait été décrite (4), l'étude histologique nous a maintenant convaincu de la présence de terminaisons neurosécrétoires à tous les niveaux du plexus capillaire spécial (plexus intercalaire et plexus entourant la tête du lobe antérieur), et pas seulement sur le plexus primaire du système porte-hypophysaire. Dans l'éminence médiane antérieure, susceptible de contrôler la tête du lobe, les terminaisons alcian-positives sont plus rares et groupées en des points privilégiés, tels que les creux du lobe antérieur, où elles se logent dans de courtes digitations nerveuses. Ceci explique que nous n'ayons pas pu en trouver dans nos coupes au microscope électronique. Nous ne savons pas si leurs granules sont du même type que ceux rencontrés dans la région postérieure; cela est probable, étant donné leurs caractères histochimiques.

Dans le faisceau préoptico-hypophysaire, qui se concentre progressivement en traversant l'éminence, on distingue des fibres myéliniques et des fibres amyéliniques, avec des corps de Herring. Toutes contiennent le même neurosécrétat alcian-positif, et le microscope électronique nous a permis de retrouver ici les mêmes granules que dans le noyau, de 180 mμ de diamètre. Ces neurites et ces granules passent dans le lobe neuro-intermédiaire. Peu d'entre eux atteignent la membrane basale et les espaces péricapillaires, pour y déverser, sans doute, des hormones neurohypophysaires. La plupart semblent se terminer au contact des cellules intermédiaires. Lorsque les fibres entrent en contact avec la membrane cytoplasmique de ces cellules hormonogènes, on observe des zones dont la structure évoque celle des synapses : encroûtements de la membrane terminale portant des bouquets de microvésicules, en face d'un grand amas de microvésicules comme on en trouve dans tout l'hypothalamus de ces Poissons. Des granules de 180 mμ sont présents. Cette innervation directe explique le contrôle inhibiteur nerveux de la fonction mélanodispersante, que nous avons étudié expérimentalement (7). La présence d'une gaine de myéline prouve d'ailleurs la nature axonique des prolongements crinophores.

Dans la zone la plus interne de l'éminence médiane, sous la membrane épendymaire, s'étend un noyau stratiforme. Devenant plus épais en arrière, il se fusionne avec la couche des épendymocytes, puis on passe directement à un neuroépithélium contenant des cellules de Bœke, donc au sac vasculaire. Il n'y a pas de véritable tige pituitaire chez les Elasmobranches. Le faisceau neurosécrétoire emprunte simplement la paroi ventrale, un peu modifiée, du sac vasculaire, différencié aux dépens du processus infundibulaire tout entier. Aucun auteur ne semble avoir remarqué ce noyau, que nous appellerons « noyau du tuber ». Il correspond sans doute au noyau latéral du tuber des Téléostéens, vu son activité neurosécrétoire. Dans les coupes histologiques, chez *Sc. caniculus*, l'aspect de ces neurones est banal. Parfois, l'un d'eux est hypertrophié, avec un cytoplasme légèrement PAS-positif, mais jamais de contenu alcian-positif en dehors des corps de Nissl. Chez *Sc. stellaris*, les formes géantes sont plus nombreuses et plus apparentes. Le cytoplasme, PAS-positif, est étendu, et le noyau lobé, parfois dédoublé. Au microscope électronique, la plupart des neurones ne contiennent que quelques granules de neurosécrétat (3 à 10); certains en présentent plusieurs centaines. Les granules tubéraux mesurent 80 mμ environ, ce qui permet de repérer aisément les fibres tubérales parmi les fibres préoptiques de l'éminence médiane, mais ne permet pas de les distinguer aussi nettement parmi les terminaisons neurosécrétoires externes, où nous supposons qu'elles aboutissent. Une section longitudinale dans une terminaison volumineuse montrait de nombreux granules de moins de 100 mμ. Une observation faite en microscopie ordinaire étaye cette hypothèse. Chez *Sc. stellaris*, on est frappé par la présence, principalement dans le tissu lacuneux périglomérulaire, de « corps de Herring » alcian-négatifs, légèrement acidophiles et PAS-positifs. Chez *Sc. caniculus*, ils sont constants, mais difficiles à voir. Ce seraient des accumulations neurosécrétoires tubérales, proches du lieu de terminaison. Le système tubéro-hypophysaire intéresserait donc la queue du lobe antérieur, comme il intéresse, chez les Téléostéens, l'étage supérieur de la mésoadénohypophyse, que nous considérons comme homologues.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) V. Mazzi, *Riv. di Biol.*, 44, 1952, p. 431-449.
(2) E. Scharrer, *Z. Zellforsch.*, 37, 1952, p. 196-204.
(3) J. Mellinger, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2422.
(4) J. Mellinger, E. Follenius et A. Porte, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1158.
(5) S. L. Palay, *Anat. Rec.*, 138, 1960, p. 417-443.
(6) E. Follenius et A. Porte, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 930.
(7) J. Mellinger, *Gener. Compar. Endocrinol.*, 2, 1962 (sous presse).

(*Laboratoire de Zoologie et d'Embryologie expérimentale, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Neurosécrétion cérébrale et* corpora cardiaca *chez* Campodea (C.) Remyi *Denis. (Diploures, Campodéidés).* Note (*) de

M. **Camille Bareth**, transmise pàr M. Albert Vandel.

L'étude de la neurosécrétion chez *Campodea (C.) Remyi* a permis de mettre en évidence des cellules neurosécrétrices au niveau des lobes nucaux et des lobes latéraux, de décrire des nerfs équivalents des *nervi corporis cardiaci* I ainsi que des *corpora cardiaca*.

Le système nerveux des Campodés a été étudié par Grassi [1], Holmgren [2] Hanström [3], et les glandes endocrines rétrocérébrales ont été plus particulièrement recherchées par Cazal [4]. Ce dernier auteur signale dans la partie postérieure de la tête, deux petites formations dépourvues de toute connexion et pense qu'il pourrait s'agir de *corpora allata*; en ce qui concerne les *corpora cardiaca*, il lui paraît possible d'affirmer leur absence.

Nous avons fait l'étude des cellules neurosécrétrices et des *corpora cardiaca* en employant les colorations électives du produit de neurosécrétion : hématoxyline chromique-phloxine selon Gomori (1941), fuchsine paraldéhyde-picro-indigocarmin selon Gabe (1953) et bleu alcian-phloxine selon Herlant (1958). Les animaux utilisés sont des *Campodea (C.) Remyi* adultes, récoltés aux environs de Saint-Dié en juin 1962, fixés au Bouin aqueux et coupés à 7,5 μ [5].

Cellules neurosécrétrices des lobes nucaux. — Ces cellules forment deux amas à peu près symétriques par rapport au plan sagittal, localisés dans la partie moyenne et dorsale des lobes, toutefois certaines cellules peuvent s'étendre jusque dans la partie ventrale de cette région. Chaque amas comprend environ 8 à 12 cellules de grande taille, piriformes ou fusiformes, à cytoplasme très abondant par rapport aux neurones ordinaires; elles atteignent 15 à 30 μ de long et 8 à 12 μ de large. Leurs noyaux, ovoïdes, un peu plus gros que ceux des cellules voisines, atteignent 6 à 8 μ dans leur plus grand axe et renferment une chromatine clairsemée; ils présentent un ou deux nucléoles subsphériques, homogènes de 1 μ de diamètre environ. Dans les cellules, les noyaux occupent une position centrale ou sont localisés près du départ de l'axone. Le produit de neurosécrétion se colore en bleu noir par l'hématoxyline chromique et se présente sous forme de granules très abondants plus ou moins agglomérés; le bleu alcian confère au cytoplasme une coloration intense bleu foncé sur laquelle se détachent de petits granules encore plus sombres. Après l'emploi de la fuchsine paraldéhyde on distingue des granulations très denses ainsi que des plages homogènes colorées en violet pourpre. Chez un même animal, toutes les cellules ne sont pas au même stade sécrétoire, certaines sont bourrées de produit de sécrétion, d'autres ne montrent que quelques granules dispersés dans un cytoplasme vacuolaire; enfin, quelques volumineuses cellules à cytoplasme

vacuolaire sont dépourvues de sécrétion. Dans la partie proximale des axones le produit de sécrétion est visible sous forme de granules très fins assez régulièrement disposés.

Connexion des cellules neurosécrétrices nucales. — A chaque amas de cellules neurosécrétrices, fait suite un nerf qui chemine vers l'avant dans la portion dorsale et sub-médiane du neuropile cérébral; indépendants dans les lobes nucaux, les deux nerfs ainsi formés sont presque contigus sur le reste de leur trajet; dans la partie médiane et antérieure du neuropile cérébral ils décrivent une courbe à concavité postérieure au niveau de laquelle on voit des fibres s'entrecroiser. Ils s'individualisent à nouveau dans le court espace qui sépare leur sortie du neuropile, de la partie antérieure des *corpora cardiaca.* Ces nerfs sont d'assez fort diamètre, de structure plutôt lâche, et facilement repérables par le produit de sécrétion qu'ils renferment. Ce dernier se présente sous forme de flaques, de grains et de granules très ténus souvent disposés en chapelet.

Corpora cardiaca. — Les *corpora cardiaca* forment deux masses allongées grossièrement piriformes, symétriquement disposées sur les parties latéro-dorsales du stomodeum. Ils s'étendent de la partie postérieure des lobes nucaux jusqu'au tiers antérieur environ du neuropile cérébral, région où ils se relient alors aux nerfs précédemment décrits; leur longueur est de 70 à 80 μ environ, leur largeur maximale, atteinte dans la région postérieure, est de 15-20 μ. Chacun d'eux est en contact avec le vaisseau dorsal. Ils sont traversés dans leur partie postérieure par deux muscles symétriques qui relient la capsule céphalique aux parois latéro-dorsales du stomodeum. Ils sont formés de fibres nerveuses lâches dont le trajet est souligné localement par le produit de neurosécrétion. Ce dernier s'accumule par endroits sous forme de flaques et de grains. Ils renferment en plus un second produit de sécrétion, peu abondant, sous forme de gouttelettes qui se colorent par la phloxine. De plus, on distingue quelques petits noyaux allongés assez riches en chromatine; le cytoplasme des cellules correspondantes étant peu ou pas visible sur le matériel étudié.

Cellules neurosécrétrices des lobes latéraux. — Les cellules neurosécrétrices de chacun de ces lobes sont situées dorsalement, selon un arc de cercle postérieur, allant du *globulus* I jusqu'au voisinage des lobes nucaux. Ces cellules, en nombre très variable, sont plus ou moins espacées, mais elles sont toujours plus nombreuses dans la région latéro-postérieure. Leur forme est comparable à celle des cellules neurosécrétrices des lobes nucaux, mais elles sont nettement plus petites, leur taille atteignant 10 à 15 μ au maximum. Leurs noyaux sont sensiblement identiques à ceux des cellules nucales. Leur cytoplasme par contre, est moins abondant, il renferme un produit de sécrétion granuleux colorable par l'hématoxyline chromique, le bleu alcian et plus intensément par la fuchsine paraldéhyde. Cependant la coloration de ces cellules est toujours plus faible que celle des cellules des lobes nucaux. Le trajet des axones est peu net, cependant grâce à la

coloration des granules de neurosécrétion, il a pu être suivi pour certains d'entre eux; ceux-ci cheminent dans le neuropile et rejoignent les nerfs issus des cellules neurosécrétrices nucales dans leur région postérieure et dorsale.

Conclusion. — Cette étude montre que le système neurosécréteur des Campodés s'intègre au schéma général de ce système chez les Insectes. Les cellules neurosécrétrices nucales des Campodés correspondent aux cellules de la *pars intercerebralis* des Ptérygotes, et les nerfs qui en partent sont homologues des *nervi corporis cardiaci* I des autres Insectes. Les *corpora cardiaca* ont une structure assez réduite qui rappelle celle des groupes voisins : Japyx et Machilides [(6), (7)].

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) *Arch. ital. biol.*, 11, 1889, 77 pages.
(2) *Stockholm Vet. Ak. Handl.*, 56, 1916, p. 1-303.
(3) *Kungl. Sv. Vetensk. Handl.*, 18, 1940, p. 1-266.
(4) *Bull. Biol. France Belg.*, Supp. XXXII, 1948, p. 189-195.
(5) Une partie de ce travail a été faite au Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, avec l'aide de C. et L. Juberthie.
(6) M. Gabe, *Ann. Biol.*, 3e série, 30, nos 1-2, 1954, p. 1-62.
(7) M. Gabe, *Bull. Soc. Zool. France*, 78, 1953, p. 177-193.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences,*
30, *rue Sainte-Catherine, Nancy.*)

BIOLOGIE. — *Les teneurs en azote ammoniacal du sang chez la Carpe* (Cyprinus carpio *L.*). Note (*) de M. **Louis Pequin**, transmise par M. Maurice Fontaine.

Des travaux préliminaires ont permis d'établir que la majeure partie de l'ammoniaque éliminée par la Carpe au niveau des branchies provient du foie. Les tissus branchiaux ne paraissent jouer aucun rôle dans l'élaboration et n'interviennent que pour l'élimination.

Smith ([1]), puis Delaunay ([2]) ont mis en évidence, chez les Téléostéens, l'existence d'une excrétion à prédominance ammoniacale. L'origine de cette ammoniaque, rejetée essentiellement par les branchies, n'est pas élucidée. Des expériences déjà anciennes de Smith ([1]) et des hypothèses plus récentes de Florkin ([3]) concluent à la possibilité d'un « phénomène proprement branchial comportant, soit le départ de CO_2 d'un complexe carbamique en conditions circulatoires spéciales », soit des mécanismes de désamination dans les tissus branchiaux eux-mêmes.

Différentes tentatives de mise en évidence d'activités enzymatiques de désamination ou de déshydrogénation des préparations branchiales nous conduisirent à abandonner cette dernière supposition.

Par ailleurs, les enzymes pouvant contribuer à la production d'ammoniaque dans les différents tissus de la Carpe ont été bien étudiées par Schmidt ([4]); aussi avons-nous orienté nos recherches vers la détermination de l'ammoniémie dans le sang afférent et efférent aux principaux organes afin d'isoler le ou les centres essentiels de l'ammoniogenèse.

Les expériences sont réalisées sur des carpes communes, mâles ou femelles, de 2 ans environ, pesant en moyenne 500 g, nourries, gardées à 7-8°, pendant une période allant de janvier à mars.

L'ammoniaque est dosée par la méthode de Conway ([5]) (température ambiante : 19-20°) sur 1 ml de sang total prélevé avec une seringue préalablement rincée à l'héparine. Le sang est déversé dans la cellule de Conway immédiatement après le prélèvement et le dosage s'effectue au bout de 10 mn de diffusion.

Les prises de sang ont été faites dans les vaisseaux suivants : l'aorte dorsale, la veine caudale, les veines cardinales postérieures droite et gauche (à la sortie des reins), les veines sus-hépatiques droite et gauche et le ventricule.

Dans les cardinales antérieures, les artères hépatiques et les veines porte-hépatiques (difficilement accessibles ou représentées par de multiples petits vaisseaux), aucun prélèvement n'a pu être réalisé chez les animaux utilisés. En fait, la connaissance des teneurs dans ces vaisseaux ne s'avérait pas indispensable.

Le sang cardiaque s'obtient par ponction intraventriculaire directe.

Pour les autres vaisseaux, l'animal non anesthésié est ouvert suivant une ligne longitudinale sub-ventrale et finalement sacrifié. Pour toutes ces manipulations, le poisson est maintenu en immersion [6].

Les résultats [7] obtenus sont groupés dans le tableau suivant (azote ammoniacal en microgrammes par millilitre) :

Aorte dorsale.	Veine caudale.	Veine cardinale postérieure.	Veines sus-hépatiques.	Ventricule.	N/NH_3 excrété par les branchies en 24 h à 7°.
0,680	1,040	4,630	6,960	2,890	30 mg

Chaque résultat représente la moyenne de cinq à huit dosages effectués sur des sujets différents. Les variations individuelles atteignent, au maximum, 0,1 μg/ml.

Les concentrations en azote ammoniacal du sang intraventriculaire sont sensiblement inférieures à celles des veines sus-hépatiques et des cardinales postérieures; cette dilution résulte sans doute du mélange du sang du circuit postérieur avec celui, pauvre en ammoniaque, des cardinales antérieures.

La fréquence cardiaque (déterminée par électrocardiographie) est à 7°, de 15 battements/mn; le volume intraventriculaire moyen [8], pour les animaux considérés, atteint 0,6 ml; la comparaison des teneurs des sangs afférents et efférents aux branchies indique que 75 % de l'ammoniaque, soit 2,1 μg/ml en moyenne, disparaissent lors du passage dans les tissus branchiaux; un calcul simple indique qu'environ 27 mg d'ammoniaque peuvent donc être éliminés en 24 h, par les branchies en provenance exclusive du sang. Or, les dosages de l'azote ammoniacal excrété par voie branchiale nous ont régulièrement donné une valeur pratiquement identique, soit 30 mg/24 h (à 7°).

On peut estimer les concentrations en azote ammoniacal du sang des artères hépatiques égales à celles de l'aorte dorsale; il s'ensuit que lors de son passage dans le foie, le sang s'enrichit en ammoniaque dans des proportions atteignant 10 fois les valeurs trouvées dans le sang artériel. De même, le sang sortant des reins a quadruplé son taux d'ammoniaque par rapport aux teneurs du sang des veines caudales.

La formation d'ammoniaque dans les tissus rénaux a fréquemment été mise en évidence chez les Mammifères; elle existe donc également chez la Carpe et possèderait de même une origine endogène (désamidases et désaminases). Par contre, la présence régulière, dans le sang sus-hépatique, d'azote ammoniacal en concentrations 10 fois supérieures à celles du sang artériel, permet de reconnaître au foie de la Carpe une action toute différente de celle du foie des Mammifères; cette observation s'accorderait avec les résultats de Brown et Cohen [9], selon lesquels le cycle de Krebs-Henseleit ne fonctionnerait pas chez certains Téléostéens.

Il convient de signaler dès à présent que les conditions de vie exercent une influence constante sur la nature des produits excrétés; des expériences

en cours, tout en confirmant les observations précédentes, démontrent que l'excrétion ammoniacale ne serait prédominante que sous certaines conditions de température, d'oxygénation et de nutrition.

Conclusion. — Les hypothèses et travaux qui tendent à conférer aux tissus branchiaux un rôle enzymatique dans la production de l'ammoniaque excrétée par les Téléostéens ne sont pas confirmées. Par contre, la comparaison des teneurs en azote ammoniacal du sang artériel post-branchial d'une part et du sang veineux sus-hépatique d'autre part, permet de reconnaître au foie un rôle prépondérant dans la genèse de ce produit d'excrétion.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) W. H. SMITH, *J. Biol. Chem.*, 81, 1929, p. 727-743.

(2) H. DELAUNAY, *Ann. Physiol.*, 10, 1934, p. 695.

(3) M. FLORKIN, *Actualités biochimiques*, n° 3, 1945.

(4) G. SCHMIDT, *Zool. Jb. Abst. Physiol.*, 67, 1957, p. 151-176.

(5) E. J. CONWAY, *Microdiffusion analysis and volumetric error*, Crosby Lockwood and Son Ltd., London, 4e éd., 1957.

(6) L. PEQUIN, *C. R. Soc. Biol.*, 1962 (sous presse).

(7) Les résultats sont donnés déduction faite de l'action désaminante de la base utilisée pour déplacer l'ammoniaque (5).

(8) L. GOLDSTEIN et P. F. ROY, *Amer. J. Physiol.*, 200, n° 5, 1961, p. 1116-1118.

(9) BROWN et COHEN, *Biochem. J.*, 75, 1960, p. 82-91.

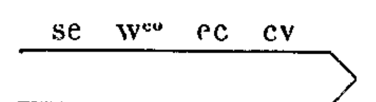
(Faculté des Sciences, Laboratoire de Biologie animale, 38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de la température d'élevage sur l'expression des caractères sexuels externes et internes des intersexués triploïdes de* Drosophila melanogaster. Note (*) de Mlle GINETTE LAUGÉ, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Chez ces intersexués, une élévation de la température d'élevage provoque une féminisation des génitalia externes. L'action sur les gonades et la plupart des éléments du tractus génital est plus complexe et dépend de la zone de température envisagée. En particulier, une élévation entre 20 et 25° peut être masculinisante.

Les intersexués « triploïdes » de *Drosophila melanogaster* ($3A$-$2X$) ont été décrits par Bridges [(1), (2)] et surtout Dobzhansky [(2), (3)]. Ces intersexués, morphologiquement très variés, montrent tous les intermédiaires entre les formes mâle et femelle. Dobzhansky a ainsi défini, d'après les genitalia externes et l'arche génitale, cinq classes d'intersexués. La fréquence des animaux de chaque classe varie avec la température d'élevage : les classes de type mâle dominent à basse température, celles de type femelle à température plus élevée. L'auteur signalant l'existence d'une corrélation entre les caractères externes et les caractères internes, on peut penser que l'élévation de la température d'élevage se traduit également par une féminisation de ces derniers. C'est afin d'étudier ce phénomène que ces expériences ont été entreprises.

Les femelles triploïdes de la souche utilisée ont 2 X identiques attachés :



le troisième X, libre, portant le gène Bar et l'inversion M_5. La souche est maintenue à 25°C. Les femelles vierges sont fécondées, à l'une des températures expérimentales (17, 20, 25 ou 27°), par les mâles d'une souche diploïde homogène Cregon R. C. L'élevage a lieu entièrement à la même température.

Les intersexués possédant les deux X maternels attachés sont très rares. Aussi ce travail a-t-il uniquement porté sur les intersexués possédant l'X paternel et l'X maternel libre.

1. *Variations des caractères sexuels externes.* — La variabilité de ces caractères a permis de distinguer sept classes.

Classe I : Intersexués ressemblant aux véritables mâles.
Classe II : Pénis normal. Arche génitale et cône anal, ou l'un des deux, asymétriques.
Classe III : Pénis de moins en moins développé. Présence possible de quelques soies seulement de l'arche génitale mâle.
Classe IV : Pas de genitalia (parfois existence d'un mamelon indifférencié), ou bien rudiments simultanés des génitalalia des deux sexes.
Classe V : Ovipositeur de plus en plus développé.
Classe VI : Ovipositeur aussi développé que chez les véritables femelles.
Classe VII : Intersexués ressemblant aux véritables femelles.

Dans les classes IV à VI, il n'a été tenu compte ni de l'arche génitale, ni du cône anal. En effet, au moins dans la souche utilisée, ces caractères ne varient pas parallèlement aux genitalia femelles (ovipositeur). Par exemple, à 17°, 72 % environ des intersexués de la classe IV ont une arche génitale bien développée, alors qu'à 27°, 53 % des intersexués de la classe VI n'ont pas d'arche génitale.

Chaque classe a été affectée d'un coefficient de féminité variant de — 3 (classe I) à + 3 (classe VII), la classe IV ayant pour coefficient zéro. On peut alors définir pour chaque température un « coefficient moyen de féminité » : $M_{C.E.}$. Ce nombre est la moyenne de la somme obtenue en additionnant les coefficients de tous les individus, à une température donnée.

Les résultats (tableau I) sont conformes à ceux donnés par Dobzhansky : $M_{C.E.}$ augmente de façon univoque avec la température d'élevage et les différences δ entre les températures choisies sont significatives.

TABLEAU I.

Température (°C).	Nombre d'intersexués.	$M_{C.E.}$	$\sigma_{M_{C.E.}}$	δ.	
17	277	0,07	0,05		
				Significatif	
20	534	0,64	0,05		Significatif
				»	
25	600	0,89	0,07		
				»	
27	230	1,55	0,08		

Il en est de même pour les peignes sexuels, caractères secondaires mâles toujours présents chez les intersexués. En effet, le nombre moyen de dents de ces peignes diminue de façon significative de 17 à 27°.

Rappelons toutefois que l'arche génitale femelle a une évolution, en fonction de la température d'élevage, différente de celle des genitalia. Signalons également qu'à l'intérieur de la classe IV, les individus ayant un mamelon indifférencié sont nombreux à 17 et 20°, mais disparaissent à 25 et 27°. Par contre, les individus possédant à la fois des rudiments de genitalia des deux sexes sont plus nombreux à 25 ou 27° qu'à 17 ou 20° (exemple : 3 % à 20°; 47 % à 25°).

2. *Variations des caractères sexuels internes.* — Les dissections ont permis d'établir une classification pour chacun d'eux. Les critères utilisés sont uniquement morphologiques.

A titre d'exemple nous donnerons les résultats obtenus concernant les gonades, dont on peut distinguer cinq catégories :

Catégorie 1 : Gonades semblables à de vrais testicules, reliés par un spermiducte à un bulbe éjaculateur.

Catégorie 2 : Un testicule et une gonade « indifférenciée », ou plus souvent deux gonades « indifférenciées ». Ce sont alors des glandes uniformément jaunes, allongées ou globuleuses, libres ou attachées aux oviductes.

Catégorie 3 : Gonades dont une moitié rappelle un ovaire (ovarioles visibles) et dont l'autre moitié, jaune, a un aspect indifférencié.
Catégorie 4 : Ovaires, avec toutefois des taches jaunes.
Catégorie 5 : Ovaires, libres ou attachés aux oviductes.

Un « coefficient moyen de féminité » M_G a été calculé suivant la méthode déjà décrite (résultats dans le tableau II). On voit que si les valeurs extrêmes (17-27°) témoignent d'une féminisation des gonades, la différence n'est pas significative. De plus, M_G ne varie pas suivant la même loi simple que le coefficient relatif aux caractères externes. En effet, sa valeur diminue brusquement à 25° et la différence observée entre 20 et 25° est significative. Ainsi le passage de 20 à 25°, féminisant comme toute élévation de température pour les genitalia externes (mais non l'arche génitale), marque un effet inverse sur les gonades.

TABLEAU II.

Variations des gonades en fonction de la température.

Température (°C).	Nombre d'intersexués.	M_G.	σ_{M_G}.	δ.	
17	100	0,21	0,12		
				Pas significatif	Pas significatif (17-27)
20	200	0,44	0,09		
				Significatif	
25	250	−0,21	0,08		
				»	
27	150	0,52	0,11		

On peut traiter de même chaque constituant du tractus génital des intersexués élevés aux différentes températures (bulbe éjaculateur, spermiducte, glandes annexes mâles, spermathèques, oviducte, réceptacle séminal). Seules les glandes annexes mâles subissent une féminisation constante en fonction de la température. Les autres caractères ont, au contraire, une évolution qui rappelle, sans être toujours superposable, celle des gonades : il y a en particulier inversion de l'effet entre 20 et 25°.

On peut dire en conclusion que si l'élévation de la température d'élevage féminise toujours les genitalia externes des intersexués triploïdes, l'effet sur la différenciation de la plupart des caractères internes est plus complexe. Or les calculs effectués ont révélé, à toutes les températures, l'existence de corrélations souvent très fortes entre les genitalia externes et chaque caractère interne. Il en résulte que, si à une température donnée il y a bien corrélation entre les caractères internes et les caractères externes, il n'en est plus de même si l'on compare des intersexués élevés à des températures différentes.

(*) Séance du 1er octobre 1962.
(1) C. B. BRIDGES, *Science*, 54, 1921, p. 252.
(2) TH. DOBZHANSKY et C. B. BRIDGES, *Amer. Nat.*, 62, 1928, p. 425.
(3) TH. DOBZHANSKY, *Amer. Nat.*, 64, 1930, p. 261.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Orsay, et Laboratoire de Génétique évolutive, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.*)

BIOPHYSIQUE. — *Données radiocristallographiques sur l'incorporation du fluor dans la substance minérale osseuse* in vivo. Note (*) de M. **Charles-Albert Baud** et Mme **Sabine Slatkine**, présentée par M. Albert Policard.

L'analyse radiocristallographique d'une série d'os fluorés *in vivo* prouve que le fluor est incorporé dans la maille cristalline de la substance minérale osseuse; l'hypothèse d'une transformation du type carbonatohydroxylapatite en carbonatofluoroapatite est confirmée.

On sait que chez les animaux soumis à un régime fortement fluoré pendant une période prolongée, le fluor se fixe en quantité notable dans le squelette. La question se pose de savoir si le fluor pénètre *in vivo* à l'intérieur du réseau cristallin de la substance minérale osseuse, comme cela se produit au cours des processus de la fossilisation ([1]). Pour tenter de résoudre ce problème, nous avons étudié par diffraction des rayons X une série d'os de vaches nourries sur des pâturages contaminés par des retombées de poussières fluorées.

Des échantillons d'os compact, dont la teneur en fluor avait été dosée chimiquement, ont été analysés au moyen d'un diffractomètre Philips muni d'un discriminateur d'impulsions. Le paramètre a de la maille élémentaire a été calculé à partir de l'angle de diffraction de la raie 130; les angles de diffraction ont été mesurés par rapport à ceux du chlorure de sodium pris pour étalon; la valeur de a pour le NaCl a été choisie égale à 5,6402 Å; les mesures ont été effectuées sur dix enregistrements pour chaque échantillon; la précision obtenue ainsi est de $\pm$ 0,003 Å.

Le paramètre a de la substance minérale osseuse varie de façon linéaire en fonction de la teneur en fluor, comme le montre la figure 1. L'allure générale du phénomène est la même que lors de la substitution des ions F^- aux ions OH^- dans les apatites calciques synthétiques, qui a été réalisée par réaction dans l'état solide par Wallaeys ([2]). Le raccourcissement progressif du paramètre a prouve que le fluor est bien incorporé *in vivo* à l'intérieur du réseau cristallin.

Mais il apparaît que la droite représentant les variations du paramètre a en fonction de la teneur en fluor (en trait plein sur la figure 1) ne se superpose ni à celle obtenue dans le cas des hydroxylfluoroapatites (en tirets sur la figure 1), ni à celle fournie dans le cas de la transformation du phosphate tricalcique hydraté en fluorapatite (en pointillé sur la figure 1). Par contre, les valeurs observées pour la carbonatohydroxylapatite naturelle ou dahllite et pour une carbonatofluoroapatite naturelle ou quercyite (grands carrés noirs sur la figure 1) s'inscrivent de façon satisfaisante sur la droite correspondant au processus de fluorisation de la substance minérale osseuse. Ces constatations nous amènent à conclure que la substitution *in vivo* des ions F^- aux ions OH^- dans la substance minérale

osseuse ne correspond pas à une transformation d'hydroxylapatite en fluorapatite comme on le supposait communément, mais plutôt à une transformation de carbonatohydroxylapatite en carbonatofluoroapatite comme l'a proposé Mc Connell ([3]).

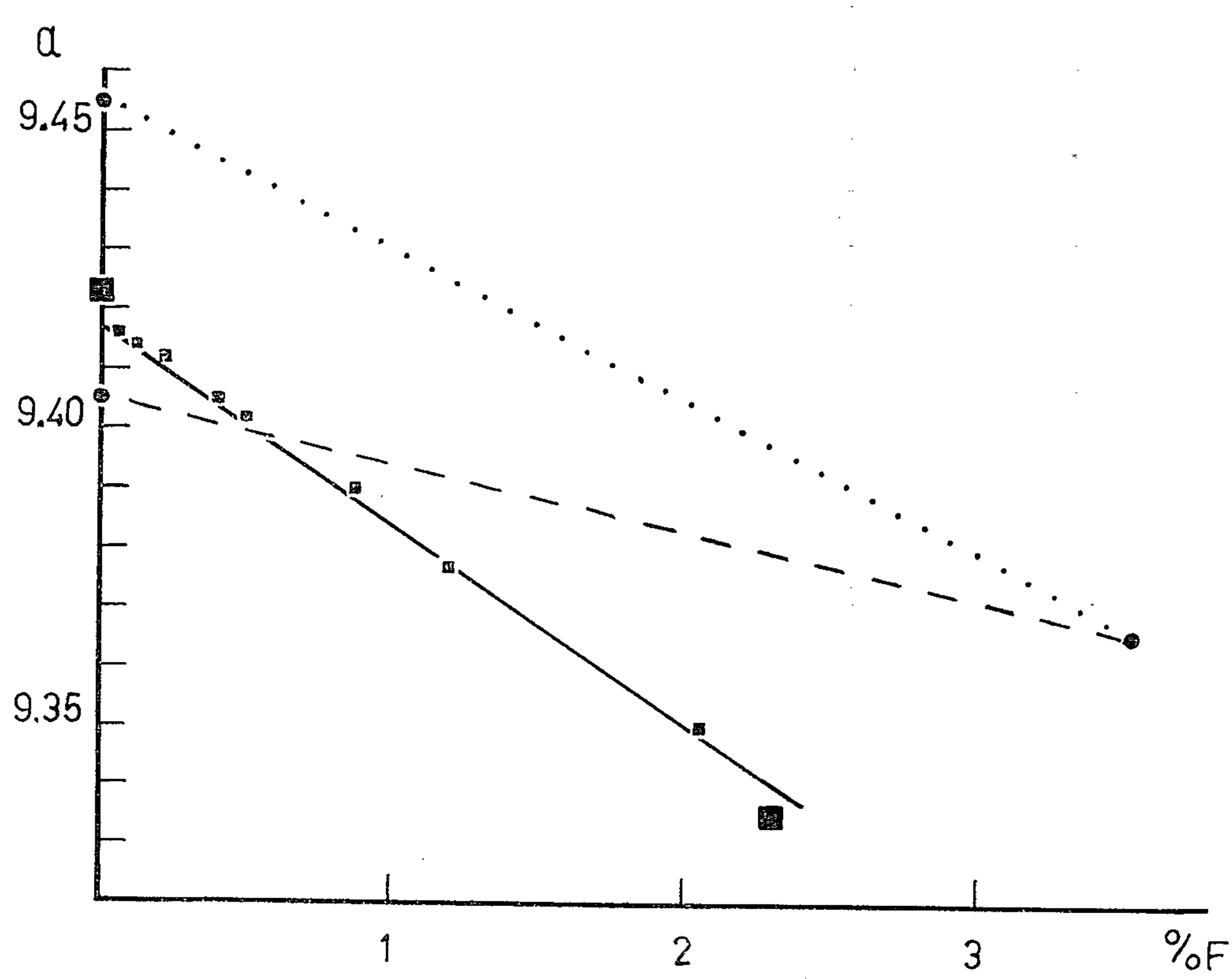


Fig. 1. — Variation du paramètre *a* de la maille élémentaire, exprimée en angströms, en fonction de la teneur en fluor, exprimée en grammes pour 100 g de substance minérale. En trait plein : ▪, substance minérale osseuse; ■, carbonatohydroxylapatite et carbonatofluoroapatite. En tirets : de l'hydroxylapatite à la fluorapatite. En pointillé : du phosphate tricalcique hydraté à la fluorapatite.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

([1]) C. A. Baud, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 103.

([2]) R. Wallaeys, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 808.

([3]) D. Mc Connell, *Science*, 136, 1962, p. 241.

(*Institut de Morphologie, École de Médecine, Genève.*)

HISTOCHIMIE. — *Présence d'une activité stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénasique chez quelques Sauropsidés.* Note de Mlle **Lucie Arvy**, présentée par M. Robert Courrier.

Les tissus leydigien et cortico-surrénalien de quelques Reptiles (*Chrysemis* sp., *Varanus niloticus* L., *Natrix natrix* L.) et de quelques Phasianidés (*Gallus gallus*, *Perdix perdix*, *Alectoris rufa* L., *Coturnix coturnix* et de *Phasianus colchicus* L.) possèdent une activité stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénasique histochimiquement décelable.

Bien que la stéroïdogenèse soit encore matière à de nombreuses spéculations, il semble que, chez les Mammifères, une activité stéroïdo-3-β-ol-déshydrogénasique soit directement impliquée dans la biosynthèse des stéroïdes, puisqu'elle est capable d'oxyder les Δ^5-3 β-hydroxystéroïdes en Δ^4-3 β-cétostéroïdes [(1), (2)]. Cette activité présente d'importantes différences spécifiques (3) puisque, toutes choses étant égales, elle est forte dans la surrénale, chez le Rat (15 μg d'androstérone produits par minute et par milligramme d'azote), quand elle est faible chez l'Homme (3,9 μg), encore plus faible chez le Bœuf (1,2 μg) et très faible chez la Lapine (0,3 μg). Révélée sur coupes au cryostat [(4) à (10)], elle peut être mise en évidence sur coupes à la congélation de pièces fixées, pendant peu de temps, par le formol à 10 % neutre et froid, aussi bien dans la surrénale de la Génisse que dans l'ovaire de la Lapine (11) ou le testicule du Rat (12). L'activité stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénasique biochimiquement décelable (13) et histochimiquement décelable [(5), (8), (11), (12)] est accrue après administration d'hormone gonadotrope choriale, aussi bien dans la surrénale de la Génisse (11) que dans le testicule du Rat [(5), (8), (12)].

Nous ignorons tout de la stéroïdogenèse chez les Vertébrés autres que les Mammifères, aussi ai-je tenté de déceler quelques activités enzymatiques dans la surrénale et dans le testicule chez quelques Sauropsidés. J'ai pu examiner dix poussins ♂, quatre coqs domestiques adultes Leghorn blancs, trois faisans, une perdrix rouge et une perdrix grise, six cailles, un varan, deux tortues et deux couleuvres. Les coupes à la congélation de pièces fixées par le formol à 10 % neutre et froid ont été soumises aux divers bains d'incubation classiques pour la mise en évidence des activités enzymatiques et au bain de Levy et col. (5) pour la révélation de l'activité stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénasique.

Résultats. — Toutes les surrénales et tous les testicules examinés sont riches en stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénase. Dans toutes les surrénales il existe une certaine zonation du tissu cortico-surrénalien, déjà décrite chez d'autres espèces (14), les portions périphériques étant moins riches (*fig.* 1, angle inférieur droit) en stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénase que le reste du tissu cortico-surrénalien. Les activités sulfatasique et β-glucuronidasique histochimiquement décelables dans le tissu cortical des Phasianidés pré-

sentent, d'ailleurs, la même zonation que la stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénase; par contre, l'activité acétylnaphtolestérasique est prédominante dans les zones périphériques du tissu corticosurrénalien. Les activités acétyl et butyrylcholinestérasique sont, comme chez *Crocodylus nilotieus* ([15]), localisées dans le tissu phaeochrome (*fig.* 2).

Dans les testicules de tous les Reptiles examinés, l'activité stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénasique est du type *Chrysemys* (*fig.* 3), c'est-à-dire extrêmement forte au niveau du tissu leydigien. L'activité enzymatique des Phasianidés mâles adultes est réduite au prorata du tissu interstitiel et il est possible de provoquer une augmentation du tissu leydigien et de l'activité stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénasique en administrant de fortes doses d'hormone gonadotrope choriale (*fig.* 4). Chez le Poussin, des doses, même fortes, de la même hormone ont peu d'effet sur l'interstitielle testiculaire; par contre, des injections (de 0,30 mg par jour pendant 14 jours) d'hormone lutéotrope d'origine ovine, faites dès la 48e heure de la vie provoquent une hypertrophie énorme de l'interstitielle testiculaire (*fig.* 5 et 6), pendant que la crête croît (28 × 7 mm au lieu de 11 × 3 mm); l'activité stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénasique qui n'existe qu'à l'état de traces dans le testicule des poussins de 14 jours devient très importante sous l'effet du traitement hormonal.

En conclusion, la stéroïdogenèse ne semble pas fondamentalement différente chez les Sauropsidés et chez les Mammifères; les tissus cortisosurrénalien et leydigien possèdent en particulier une forte activité stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénasique.

(1) L. T. Samuels, M. L. Helmreich, M. B. Lesater et H. Reich, *Science*, 113, 1951, p. 490; L. T. Samuels et M. L. Helmreich, *Endoc.*, 58, 1956, p. 435-442.
(2) B. L. Rubin et R. I. Dorfman, *Endoc.*, 61, 1957, p. 601-610.
(3) B. L. Rubin, G. Leipsner et H. W. Deane, *Endoc.*, 69, 1961, p. 619-625.
(4) L. W. Wattenberg, *J. Histochem. Cytochem.*, 6, 1958, p. 225-232.
(5) H. Levy, H. W. Deane et B. L. Rubin, *Endoc.*, 65, 1959, p. 932-943.
(6) B. Pearson et F. Grose, *Fed. Proc.*, 18, 1959, p. 499.
(7) I. M. P. Dawson, J. Pryse-Davies et I. M. Snape, *J. Path. Bact.*, 81, 1961, p. 181-195.
(8) M. Niemi et M. Ikonen, *Endoc.*, 70, 1962, p. 161-174; *Nature*, 189, 1961, p. 592.
(9) M. Niemi et A. Kokko, *J. Histochem. Cytochem.*, 10, 1962, p. 186-193.
(10) J. W. Hitzeman, *Anat. Rec.*, 142, 1962, p. 242.
(11) L. Arvy, *Histoenzymologie des glandes endocrines* (*Monographie*) (sous presse).
(12) L. Arvy, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1532.
(13) L. T. Samuels et M. L. Helmreich, *Endoc.*, 58, 1956, p. 435-442.
(14) L. Arvy, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 69.
(15) L. Arvy et A. Bonichon, *Z. Zellf.*, 48, 1958, p. 519-535; *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1759.

(*Laboratoire de Physiologie du C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

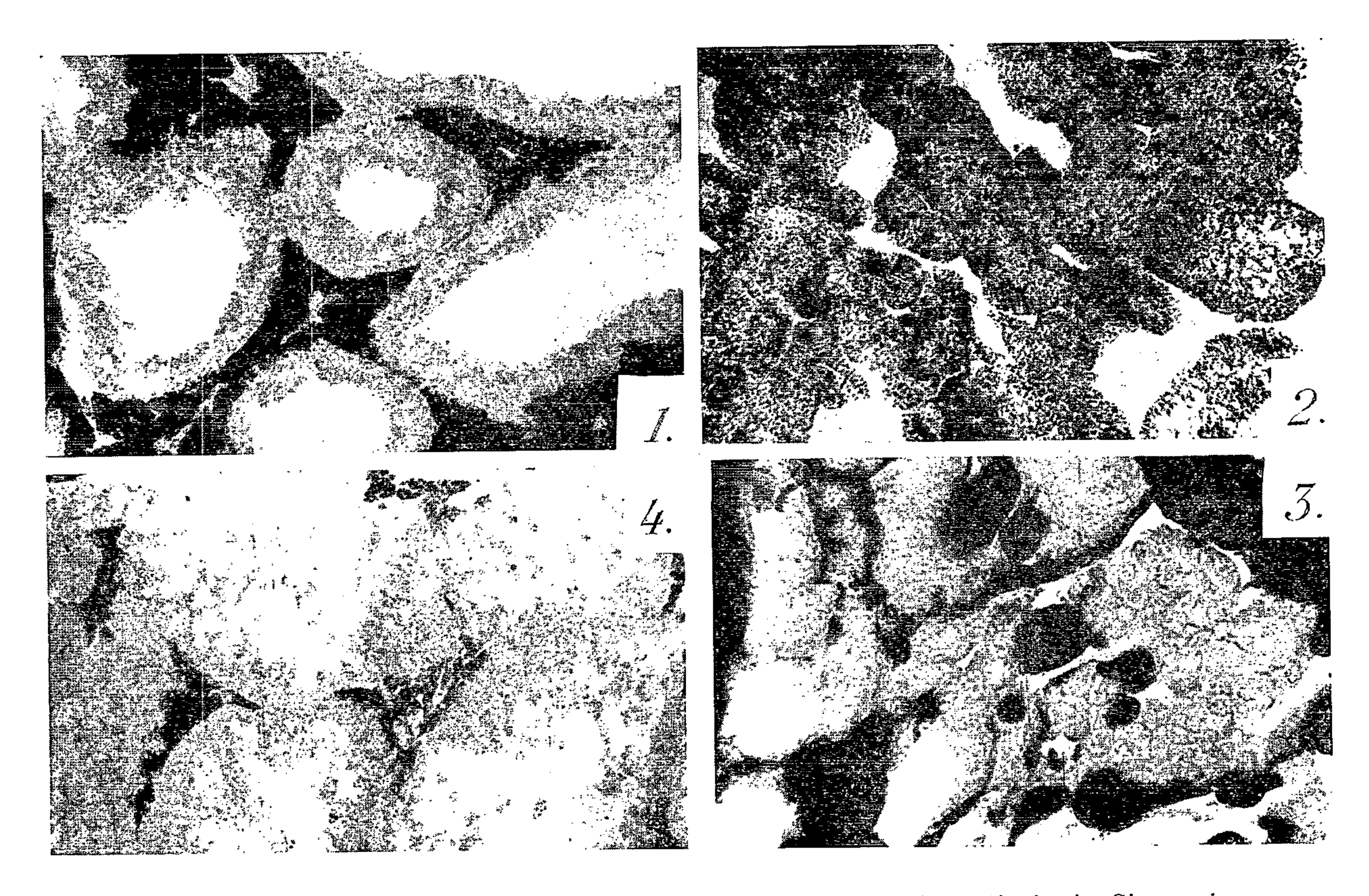


Fig. 1. — Activité stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénasique sur coupe de testicule de *Chrysemis* sp.

Fig. 2 et 3. — Activités stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénasique (2) et cholinestérasique (3) dans la surrénale du même chélonien.

Fig. 4. — Activité stéroïdo-3 β-ol-déshydrogénasique dans le tissu leydigien d'un coq Leghorn blanc adulte (n° 5154) traité par 1000 U. I. d'hormone gonadotrope choriale (Organon).

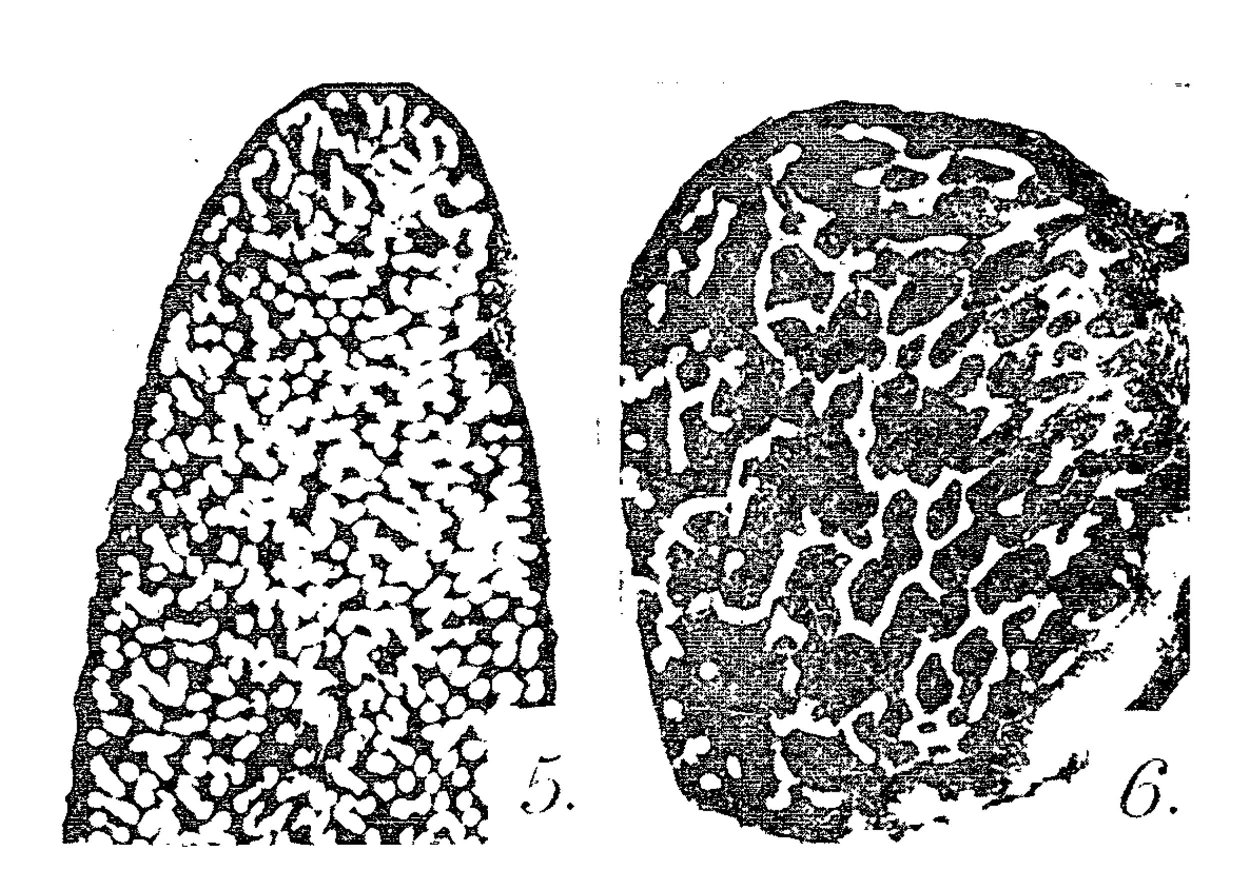


Fig. 5 et 6. — En noir : l'interstitielle testiculaire et l'activité cholinestérasique dans le testicule de poussins de 14 jours; 5, après injection d'hormone gonadotrope choriale; 6, après injection d'hormone lutéotrope d'origine ovine (NIH-LH-S 4).

PARASITOLOGIE. — *Une nouvelle zoonose*, la « *Bilharziose Ouest-Africaine* » *à* Schistosoma curassoni *Brumpt*, 1931, *commune à l'Homme et aux Ruminants domestiques*. Note (*) de M. **Simon Grétillat**, transmise par M. Clément Bressou.

Il est prouvé expérimentalement qu'au Sénégal et en Mauritanie, *Schistosoma curassoni* est l'agent causal d'une bilharziose urinaire humaine et de la bilharziose bovine. Il est proposé pour cette nouvelle zoonose, le nom de « Bilharziose Ouest-Africaine ».

Le cycle évolutif du schistosome des Ruminants domestiques ayant pu être réalisé sur des mollusques d'élevage ([1]), nous avons tenté d'accomplir, dans les mêmes conditions expérimentales celui de l'agent causal de la bilharziose vésicale humaine au Sénégal et en Mauritanie.

Cette helminthiase, très fréquente dans de nombreuses régions de l'Ouest-Africain, affecte principalement les enfants.

Qautre enquêtes malacologiques effectuées en 1960, 1961 et 1962, en Haute-Casamance, au Sénégal oriental et à Moudjéria (Mauritanie, plateau du Tagant), au sujet de l'épidémiologie de cette parasitose, nous ont permis de suspecter *Bulinus guernei* Dautzenberg et *Bulinus truncatus rohlfsi* (Clessin), comme hôtes intermédiaires de cette affection parasitaire ([2]).

Plan de travail. — Infestation expérimentale de *B. guernei* et de *Bulinus truncatus rohlfsi* élevés au laboratoire, par des miracidia éclos d'œufs prélevés dans des urines d'enfants de Dakar et de Kirène (village situé à 50 km à l'Est — Sud-Est de Dakar), atteints de bilharziose urinaire avec hématurie plus ou moins prononcée ([3]).

Temps d'exposition des mollusques aux miracidia : 4 h, dans une eau de pH 6,3-6,4, à la température de 26-28°, éclairée par une lampe de 200 W.

Lavage et mise en aquarium des bulins, puis dissections échelonnées des mollusques au cours des 30 à 60 jours suivants, avec essais d'émission expérimentale de furcocercaires.

Résultats de l'expérimentation.

		Mollusques.			
Essai n°	Espèce.	Nombre.	Mortalité (%).	Négatifs (%).	Positifs (%).
8..........	*B. guernei*	211	32,7	47,9	19,4
9..........	*B. guernei*	10	0	100	0
10..........	*B. truncatus rohlfsi*	30	17	80	3
11..........	*B. truncatus rohlfsi*	50	36	18	46
12..........	*B. truncatus rohlfsi*	55	29	28	43
13..........	*B. truncatus rohlfsi*	80	53,7	11,3	35
14..........	*B. truncatus rohlfsi*	79	79	7	14

L'expérience n° 14 mise à part, mauvaises conditions de conservation des mollusques en aquarium, nous voyons que *B. truncatus rohlfsi* est un meilleur hôte intermédiaire que *B. guernei*.

Formes larvaires trouvées à la dissection des mollusques. — Elles sont représentées par les figures A, B, C, D et E, et sont en tous points semblables à celles que nous avons décrites pour *Schistosoma curassoni* Brumpt, 1931. Absence de stade « sporocyste », multiplication des formes larvaires par bourgeonnement externe d'éléments globuleux, unicellulaires, envahissant tous les tissus du mollusque, puis chacun d'eux se différenciant directement en furcocercaire (1).

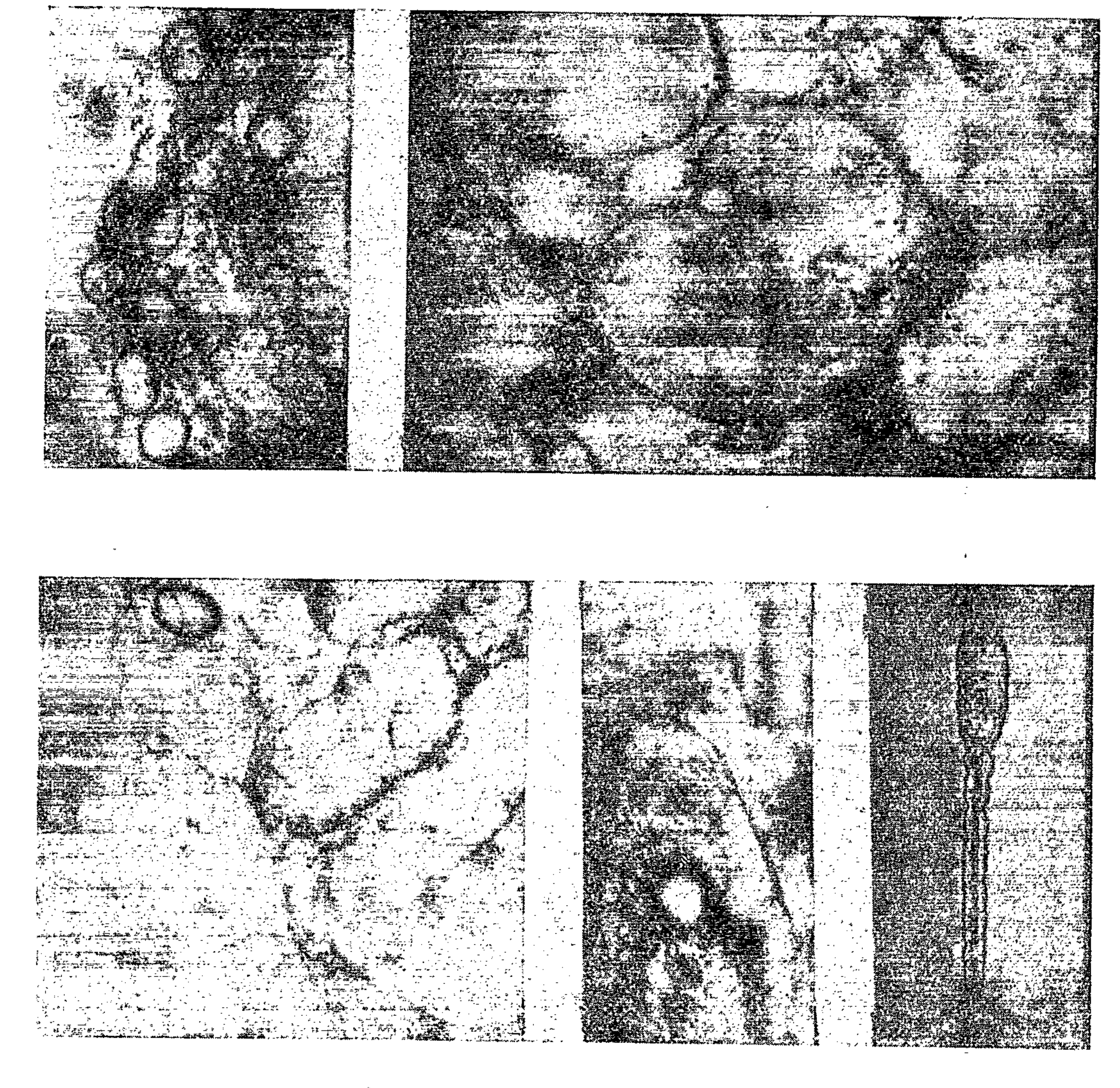


Fig. 1.

Pour prouver expérimentalement que ces formes larvaires sont bien identiques à celles de *Sch. curassoni*, nous infestons le 24 mai 1962, un jeune ovin neuf avec environ 300 furcocercaires obtenues chez des *B. truncatus rohlfsi* de l'essai n° 11. Cet animal, infesté massivement, présente après quelques accès fébriles (les 4, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 21 et 22 juin 1962), des symptômes d'essoufflement, d'accélération respiratoire avec discordance, apparaissant le 21 juin 1962 pour se poursuivre jusqu'à la mort survenant

le 30 juin 1962. A l'autopsie nous trouvons des lésions de broncho-pneumonie avec pigmentation grisâtre des lobes pulmonaires, de la congestion hépatique, une congestion généralisée de tout le système veineux mésentérique, avec présence dans ce réseau, de 135 schistosomes mâles et 15 schistosomes femelles (formes immatures au même stade de développement, mâles de 1 à 1,3 cm de long).

Discussion et conclusion. — Les résultats obtenus au cours de cette expérimentation prouvent qu'il existe au Sénégal et en Mauritanie, une bilharziose vésicale humaine causée par *Schistosoma curassoni* Brumpt, 1931, agent causal de la schistosomiase des Ruminants domestiques de l'Ouest-Africain.

Au cours d'une enquête malacologique faite récemment en région de Kolda (Haute-Casamance), où règne une haute endémicité bilharzienne infantile, nous n'avons trouvé à la dissection de 529 *B. guernei* récoltés dans le fleuve Casamance et dans les marigots affluents, que des formes larvaires de *Sch. curassoni* (4).

En conclusion, étant donnée sa localisation géographique, nous proposons pour la schistosomiase à *Sch. curassoni*, qui est une zoonose commune à l'Homme et aux Ruminants domestiques, le nom de « *Bilharziose Ouest-Africaine* ».

(*) Séance du 27 août 1962.

(1) S. GRÉTILLAT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1657.

(2) S. GRÉTILLAT, *Bull. Org. mond. Santé*, 25, 1961, p. 459-466.

(3) Le Professeur Larivière et le Docteur Hocquet du Laboratoire de Parasitologie de la Faculté de Médecine de Dakar, nous ont procuré les urines de 25 enfants bilharziens.

(4) Dans une étude récente sur l'épidémiologie de la bilharziose vésicale au Sénégal oriental (2), nous avons parlé de formes larvaires pouvant appartenir à l'espèce *Sch. hæmatobium*. A cette époque, et malgré certaines particularités constatées à la dissection des bulins, nous ne pouvions émettre de doute quant à l'identité de l'espèce en cause, les travaux déjà parus sur la bilharziose vésicale dans les pays de l'Ouest-Africain se référant toujours à *Sch. hæmatobium*.

(*Institut d'Élevage et de Médecine vétérinaire des Pays tropicaux et Laboratoire National de Recherches vétérinaires de Dakar, Sénégal.*)

VIROLOGIE. — *Inactivation dans l'eau de mer des ECHO virus 1 et 6.* Note (*) de MM. **Michel Plissier**, **Pierre Therre**, Mlles **Evelyn Stone**, **Michèle Broquet** et **Brigitte Broquet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les ECHO virus 1 et 6 s'inactivent différemment, de façon hautement significative dans la mer elle-même, et dans l'eau de mer au laboratoire et dans l'obscurité. Il n'a pas été constaté de différence significative entre ces deux types de virus placés dans les mêmes conditions.

L'inactivation des virus animaux dans la mer est mal connue.

L'étude de l'inactivation des ECHO virus à 37° dans un milieu de culture (1) a montré que dans ces conditions l'ECHO virus 6 avait un coefficient de régression très proche de celui du Poliovirus. Par contre, l'ECHO virus 1 s'inactivait beaucoup plus vite.

Aussi, avons-nous choisi ces deux ECHO virus pour notre étude.

Matériel et méthodes. — ECHO virus 1 et ECHO virus 6 adaptés aux cellules KB, sérotype vérifié par rapport aux souches d'origine.

Expérimentation in situ. — Dilution des virus en eau de mer filtrée sur Seitz EKS II, 5 ml de dilution placés dans des tubes à dyalise suspendus à un fil tendu entre les parois d'un cadre de bois. Ce cadre de bois est immergé dans la mer, dans le port de Cros-de-Cagne. Les tubes à dyalise sont à 10 cm au-dessous de la surface de la mer, exposés à la lumière; température de l'eau de mer 13 à 14° (février), pH 7,35 à 8,2; ces variations sont dues à l'apport des eaux fluviales selon la direction du vent et selon l'intensité des pluies. Ce sont les conditions naturelles rencontrées sur les plages.

Expérimentation in vitro *au laboratoire.* — Dilution des virus en eau de mer filtrée sur Seitz EKS II, 5 ml de dilution placés dans des tubes à dyalise immergés dans de l'eau de mer non filtrée contenue dans un récipient plastique. Ce récipient est placé dans un bain-marie lui-même placé dans un réfrigérateur. Le bain-marie est réglé à 13,5 ± 1°, pH 7,85.

Résultats.

	ECHO 1.		ECHO 6.	
	En mer, conc. initiale $10^{4,2}$.	Au laboratoire, conc. initiale $10^{4,6}$.	En mer, conc. initiale $10^{5,1}$.	Au laboratoire, conc. initiale $10^{5,6}$.
Coefficient de régression b (par mois)	—4,002	—1,250	—6,43	—2,10
Coefficient de corrélation r	0,967	0,887	0,990	0,904
1/2 vie (jours)	17,5	53,75	11,5	33
a	4,39	4,39	5,11	5,18
Constante de vélocité de la réaction K (semaine^{-1})	4,102	1,185	7,065	2,486

Tests t de signification des différences entre divers coefficients de régression b.

	Différence entre les conditions d'inactivation.	
ECHO 1	*b* dans la mer / *b* au laboratoire	$P < 0,001$
ECHO 6	*b* dans la mer / *b* au laboratoire	$P < 0,01$

	Différence entre les ECHO virus.	
Inactivation dans la mer	*b* ECHO 1 / *b* ECHO 6	$P = 0,20$
» au laboratoire	*b* ECHO 1 / *b* ECHO 6	$0,05 < P < 0,10$

Titrages. — Les titrages ont eu lieu une fois par semaine pendant six semaines. Titrages sur cellules KB, lecture le 5e jour, cinq dilutions semi-logarithmiques par titrage, six tubes par dilution, méthode de Reed et Muench. Le résultat de chaque titrage est la moyenne de deux résultats. Écart-type (standard déviation) sur 20 titrages : 0,20 log, soit différence significative $[t(\sigma/\sqrt{n})]\times 4 = 0,51$ log, t étant pris au niveau $P = 0,01$.

CONCLUSIONS. — Dans nos conditions d'expérience, la différence d'inactivation des ECHO virus 1 et 6 dans la mer elle-même et dans l'eau de mer au laboratoire est hautement significative.

Cette expérimentation a été effectuée durant le mois de février, période qui correspond à la température minimale de l'eau de mer dans la région de Nice et à un éclairage solaire faible.

Il semble probable que pendant les mois d'été l'inactivation des ECHO virus doit être plus rapide.

Nous n'avons pas constaté de différence d'inactivation significative entre les deux types d'ECHO étudiés, que ce soit dans la mer elle-même ou dans l'eau de mer au laboratoire.

(*) Séance du 13 août 1962.

(1) LEHMAN, F. GRUBE et J. T. SYVERTON, *Amer J. Hyg.*, 69, n° 2, 1959, p. 161-165.

(Centre Méditerranéen de Recherches biologiques, 56, boulevard Gorbella, Nice, Alpes-Maritimes.)

VIROLOGIE. — *Étude de l'influence inhibitrice de certains composés chimiques sur l'induction de la lyse et la production de phages, provoquées par l'irradiation de cultures d'*Escherichia coli *lysogène par un rayonnement ultraviolet.* Note (*) de M. **Michel Faguet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons étudié l'influence inhibitrice de différents composés chimiques sur la lyse et la production de phages induites par un rayonnement ultraviolet. Il résulte de nos expériences que l'adénosine 5-triphosphate s'est révélée être le corps le plus actif, son action anti-inductrice ayant pu être décelée à partir de la concentration de 10^{-4} M.

On trouve généralement dans les cultures de bactéries lysogènes un certain nombre de phages libres. A. Lwoff et A. Gutmann ([1]) ont montré que ces phages sont libérés par une petite fraction de la population bactérienne. Mais la production de phages peut être induite dans l'ensemble d'une population de certaines souches lysogènes lorsque les cultures sont exposées à des doses convenables d'un rayonnement ultraviolet [A. Lwoff et coll. ([2])].

Dans ce travail nous avons étudié l'influence inhibitrice de certains composés chimiques sur la production de phages et la lyse de cultures de bactéries lysogènes soumises à des doses de rayons ultraviolets déterminant l'induction d'un nombre important des germes de la culture.

Techniques. — 1° La souche utilisée était la bactérie lysogène *E. coli* K 12 (λ). Elle était conservée en peptone gélosée et les milieux liquides étaient constitués par de l'eau peptonée à 3 % (peptone SC), glucosée à 3 %.

2° Les cultures étudiées étaient produites dans les cuves du microbiophotomètre électronique ([3]) qui enregistrait automatiquement les courbes de croissance de ces cultures ([4]).

3° Le rayonnement ultraviolet était fourni par une lampe à vapeur de mercure. La dose de rayonnement était toujours la même pour chaque irradiation, dans toutes nos séries d'expériences. Chaque irradiation se faisait sur 10 ml de cultures refroidies à 4°C et placées en boîtes de Pétri, agitées pendant l'opération.

4° Les produits dont on a recherché l'influence inhibitrice sur l'induction, sont, d'une part, la cystéine, le glutathion, l'hyposulfite de soude et le glycérol, déjà connus pour leurs propriétés protectrices envers les radiations ionisantes et, d'autre part, l'adénosine 5-triphosphate.

Résultats. — 1° L'action des composés cités ci-dessus, sur l'induction de la lyse et la production de phages d'une culture d'*E. coli* K 12 (λ) a été étudiée et mesurée quantitativement. Nos résultats peuvent être résumés par les courbes de croissance de la figure 1.

A la concentration de 3.10^{-3} M, l'action de la cystéine (courbe 4), du glutathion (courbe 5), de l'hyposulfite de soude (courbe 6) et du glycérol (courbe 3') est très faible, presque nulle. L'examen des courbes de lyse est significatif. Par contre, à la même concentration molaire, l'ATP supprime pratiquement la lyse (courbe 3), ainsi que la production de phages consécutive à l'irradiation. La courbe de croissance de cette culture est presque

superposable à celle de la culture témoin (courbe 1) non irradiée qui ne présente pas d'image de lyse. Pour obtenir une action anti-inductrice avec les autres corps, il faut les utiliser à des doses beaucoup plus fortes, atteignant par exemple, pour le glycérol, la concentration de 0,5 M (courbe 2').

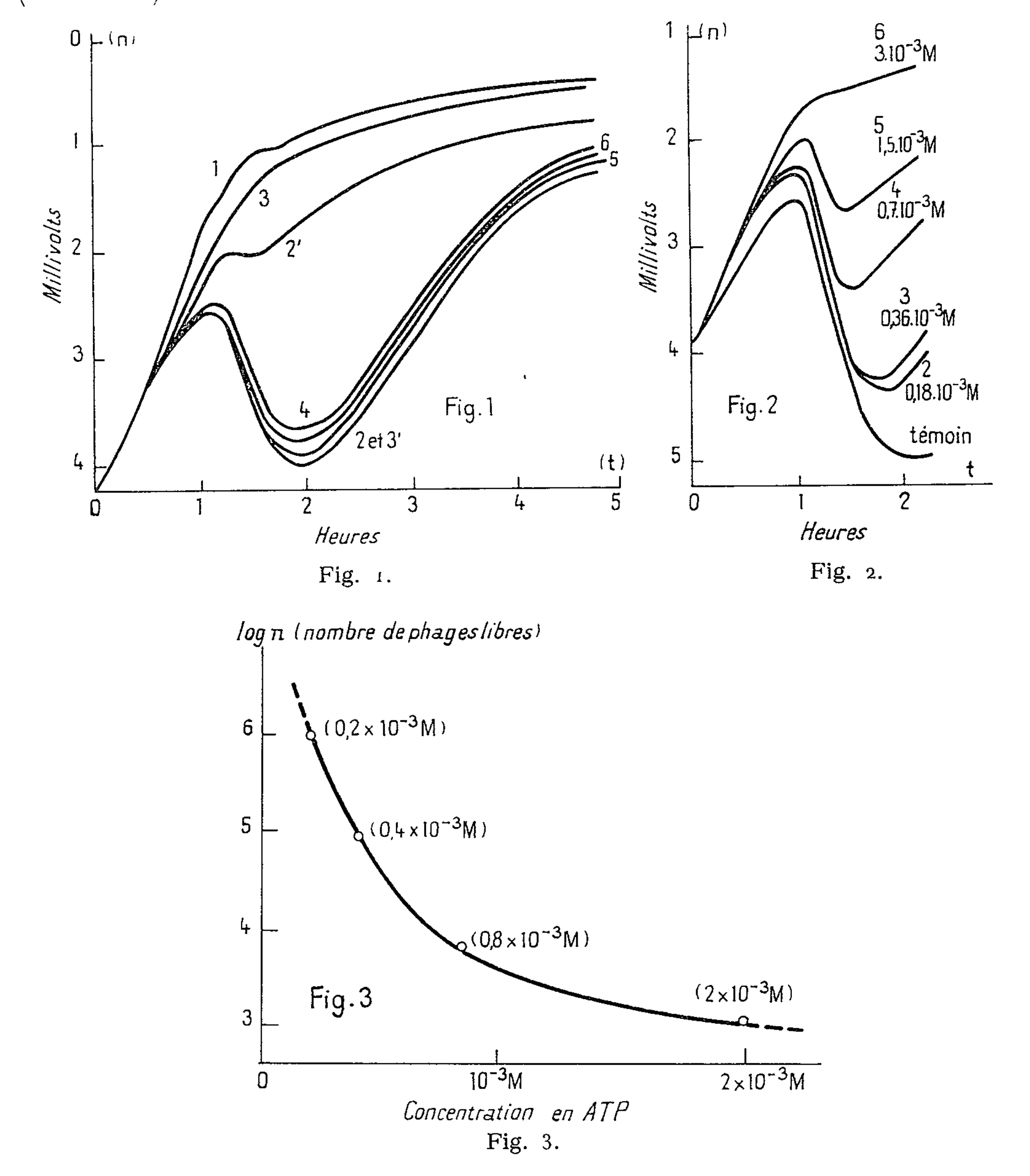


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

2° Ces essais comparatifs nous ont incité à examiner d'une façon plus précise l'action de l'adénosine 5-triphosphate à des doses croissantes, variant de 0,18 à 3.10^{-3} M. Les enregistrements reproduits sur la figure 2 (croissance n en fonction du temps t) montrent les variations de la lyse des cultures en fonction de quantités variables d'ATP ajoutés avant l'irradiation. Les titrages de phages libérés dans chaque culture ont

donné les résultats résumés dans la figure 3, sur laquelle on a porté en abscisses, les concentrations molaires d'ATP et en ordonnées, les logarithmes des nombres de phages libérés à la suite de l'induction. Une action anti-inductrice de l'ATP a pu être encore constatée à la faible concentration de 10^{-4} M. Pour obtenir une action comparable avec le glycérol, par exemple il faut l'utiliser à une concentration de l'ordre de 10^{3} fois plus forte. Le mécanisme d'action de ces différents composés sera étudié dans une prochaine publication.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) A. Lwoff et A. Gutmann, *Ann. Inst. Pasteur*, 78, 1950, p. 711-739.

(2) A. Lwoff, L. Siminovitch et N. Kjeldgaard, *Ann. Inst. Pasteur*, 79, 1950, p. 815-859.

(3) Il s'agit du microbiophotomètre électronique « MECI ».

(4) M. Faguet, *La photoélectricité dans l'enregistrement de la croissance bactérienne*, préface de J. Tréfouël, Herman, Paris, 1941, n° 898; M. Faguet, *Ann. Inst. Pasteur*, 97, 1959, p. 177-187.

(*Institut Pasteur, Service des Bactériophages.*)

IMMUNOLOGIE. — *Détermination de l'origine humaine d'un fragment hépatique par la méthode immuno-électrophorétique.* Note (*) de MM. **Maurice Muller** et **Guy Fontaine**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La micro-immuno-électrophorèse en gélose de fragments de foie humain, longuement lavés au préalable, révèle vis-à-vis du sérum équin antiprotéines sériques humaines de l'Institut Pasteur de Paris, la présence de trois constituants majeurs : la sérumalbumine, les γ-globulines et une β-1-globuline. On a pu observer de façon inconstante, l'existence d'un arc d'α-1-globuline et beaucoup plus rarement une β-2-globuline. Étudiés dans les mêmes conditions, des fragments hépatiques d'un certain nombre d'animaux (cheval, bœuf, veau, porc et mouton) ne révèlent aucun arc de précipitation. L'utilisation d'antisérums spécifiques (sérum de lapin antisérumalbumine humaine et sérum de lapin antihémoglobine humaine de type A ou de type F) permet d'affirmer l'origine humaine du fragment hépatique étudié.

Un certain nombre de travaux ont été consacrés, ces dernières années, à l'étude des protéines hépatiques animales ou humaines au moyen de l'électrophorèse [Kaplanskii et coll. ([1]), Rodonov ([2]), Kessel ([3]), Goranov et coll. ([4]), Nachkov et Nachkova ([5]), Mullan et coll. ([6])] ou de l'immuno-électrophorèse [Nachkov et Nachkova ([5]), Kessel ([7]), Croisille ([8]), Scheiffarth et coll. ([9])].

Le but de ce travail est moins de faire une étude analytique des constituants protéiques du foie humain que d'essayer de caractériser l'origine humaine de ce fragment.

Matériel et méthodes. — A. *Les fragments hépatiques* étudiés sont d'origine humaine ou animale (cheval, bœuf, veau, porc, mouton). Ils ont été lavés longuement dans du sérum physiologique de façon à les débarrasser au maximum du sang qui les gorge. L'enquête a été menée à la fois sur des fragments hépatiques frais et sur des fragments conservés plusieurs mois (4 à 6) en glacière à + 4°C.

B. *Les antisérums utilisés* sont de deux types : Le sérum équin antiprotéines sériques humaines de l'Institut Pasteur de Paris, qui est un immunsérum polyvalent, et deux immunsérums spécifiques que nous avons pu préparer par immunisation du lapin : sérum de lapin antisérumalbumine humaine et sérum de lapin antihémoglobine humaine de type adulte et de type fœtal.

C. *La technique utilisée* est la micro-immuno-électrophorèse en gélose [Scheidegger ([10])]. Les fragments hépatiques étudiés sont réduits au volume d'un petit cube de 1 à 1,5 mm de côté et introduits dans les godets de dépôt de l'immuno-électrophorèse.

Résultats. — Le diagramme immuno-électrophorétique le plus couramment observé lorsqu'un fragment hépatique humain est mis en présence du sérum équin antiprotéines sériques humaines de l'Institut Pasteur de Paris est schématisé sur la figure 1. On dénombre de l'anode vers la cathode

trois composés qui sont : la sérumalbumine, une β-1-globuline et l'arc de précipitation des γ-globulines.

Dans certains cas plus rares (*fig.* 2), on note, outre ces trois composés, deux arcs supplémentaires qui appartiennent respectivement aux α-1-globulines et aux β-2-globulines.

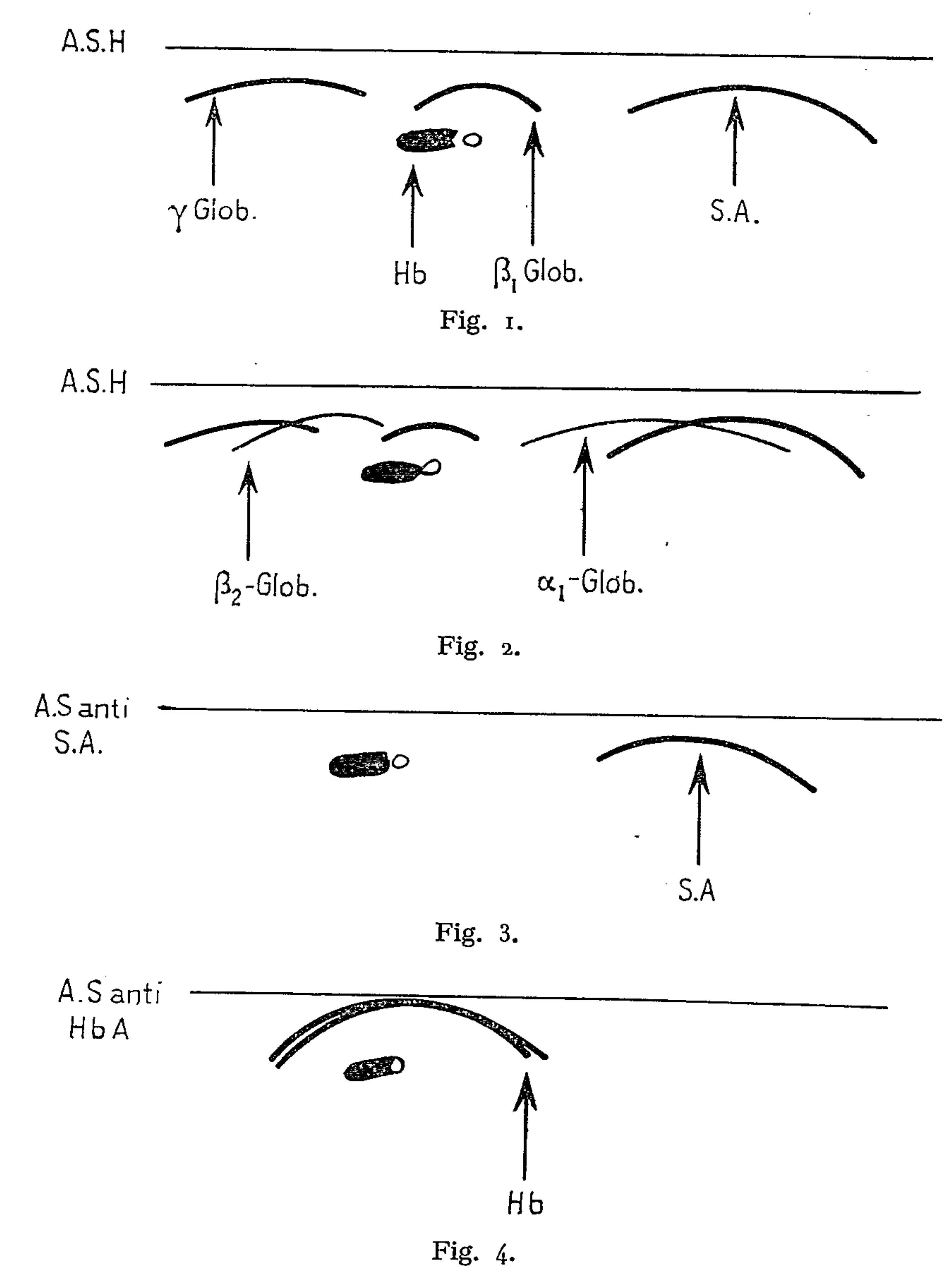


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

La coloration par le noir Soudan [Uriel et Grabar (11)] ne révèle aucun arc appartenant à la famille des lipoprotéines.

Les différents fragments hépatiques de mammifères (cheval, bœuf, veau, mouton, porc) étudiés en immuno-électrophorèse vis-à-vis du même antisérum polyvalent ne révèlent aucun arc de précipitation.

La différenciation de l'origine humaine ou animale d'un fragment hépatique par la seule utilisation d'un antisérum polyvalent vis-à-vis des

protéines sériques humaines ne nous semble pas suffisante. Aussi avons-nous constamment utilisé des antisérums spécifiques vis-à-vis de la sérum-albumine humaine et vis-à-vis des hémoglobines humaines de type A et F.

Dans tous les cas (*fig.* 3 et 4), nous avons pu caractériser avec ces immun-sérums spécifiques la présence dans les fragments hépatiques humains de sérumalbumine, d'une part et d'hémoglobine, d'autre part. Ces mêmes antisérums n'ont jamais révélé d'arcs de précipitation vis-à-vis des fragments hépatiques animaux.

CONCLUSIONS. — Nous n'avons trouvé, dans les diagrammes immuno-électrophorétiques de fragments hépatiques humains, que cinq composés protéiques au maximum, parmi lesquels trois semblent constants : sérum-albumine, β-1-globuline et γ-globuline, alors que Scheiffarth et coll. (9) en trouvent huit à dix et Kessel (7) six.

Nous pensons que ces composés protéiques sont d'origine sérique; la fraction sérumalbuminique est d'ailleurs révélée par le sérum de lapin antisérumalbumine sérique. Toutefois, notre étude, qui n'a pas été menée dans le sens d'une analyse détaillée de la composition protéique du foie humain, est incomplète puisque nous ne disposions pas, comme Nachkov et Nachkova (5) ou comme Croisille (8), de sérums antifoie.

La méthode que nous avons utilisée nous semble d'autant plus valable qu'elle permet d'opérer sur des fragments hépatiques vieux de plusieurs mois; si, dans ces conditions, le diagramme immuno-électrophorétique se réduit au seul arc de précipitation de la sérumalbumine, l'antisérum spécifique correspondant permet d'en affirmer la nature et l'origine.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) S. Y. KAPLANSKII, O. B. KUZOVLEVA et V. D. USPENSKAYA, *Biokhimya*, 21, 1956, p. 469.
(2) I. I. RODONOV, *Trudy Krymsk. Med. Inst.*, 17, 1957, p. 63.
(3) M. KESSEL, *Clin. Chim. Acta*, 4, 1959, p. 142.
(4) I. GORANOV, Y. TODOROV, X. SKATSHOKOVA, M. HLEBAROVA et P. KUZMANOVA, *Nature*, 184, 1959, p. 64.
(5) D. NACHKOV et O. NACHKOVA, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 159.
(6) F. A. MULLAN, D. M. HANCOK et D. W. NEILL, *Nature*, 194, 1962, p. 149.
(7) M. KESSEL, *Protides of the Biological Fluids*, 1 vol., Elsevier, 1960, p. 55.
(8) Y. CROISILLE, *Sem. Hôp. Paris* (*Path. et Biol.*), 9, 1961, p. 253.
(9) F. SCHEIFFARTH, H. GOTZ et G. SCHERNTHANER, *Clin. Chim. Acta*, 6, 1961, p. 481.
(10) J. J. SCHEIDEGGER, *Intern. Arch. Allergy*, 7, 1955, p. 103.
(11) J. URIEL et P. GRABAR, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 1253.

(*Laboratoire d'Immunochimie de l'Institut de Médecine légale et sociale, boulevard Paul-Painlevé, Lille.*)

IMMUNOLOGIE. — *Fixation du complément par les sérums antiribosomes mis en présence d'acide ribonucléique*. Note (*) de MM. **André Stahl** et **Emanoil Barbu**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les sérums antiribosomes fixent le complément en présence d'acides ribonucléiques de diverses origines. Cette fixation n'est pas inhibée par le ribose, l'uracile, l'adénosine, le polyphosphate inorganique et un hydrolysat alcalin d'acide ribonucléique.

La présence, dans les sérums de lapins antiribosomes bactériens, d'anticorps capables de précipiter en présence d'acide ribonucléique (RNA) a été démontrée ([1]). Ces anticorps ont pu être concentrés et purifiés, leur appartenance aux globulines γ a été mise en évidence par immunoélectrophorèse ([2]).

Nous montrons ici que les sérums antiribosomes bactériens fixent le complément en présence de RNA. Dans le cas des sérums de malades atteints de Lupus érythémateux disséminé (LED), Seligmann a montré qu'il y a fixation du complément en présence d'acide désoxyribonucléique (DNA) natif ([3]) ou dénaturé ([4]) et Lévine en mettant au point une technique de microdosage du complément ([5]) a pu déduire, à l'aide de divers inhibiteurs, la structure probable du site antigénique du DNA ([6]).

Nous avons appliqué la technique de Lévine ([5]) en utilisant le complément sec et le sérum hémolytique de lapin de l'Institut Pasteur. Chaque tube réactionnel contenait 0,5 ml de la dilution de sérum antiribosomes indiquée, pour un volume final de 3,5 ml. Les sérums antiribosomes ont été décomplémentés, sauf indication contraire, Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I. La sensibilité de la méthode étant de l'ordre de 10 %, nous indiquons par moins de 10 % les essais pour lesquels nous n'avons observé aucune fixation du complément.

Il est facile de mettre en évidence la fixation du complément pour les sérums relativement riches en anticorps, en les diluant 300 à 400 fois. Par contre la présence d'une faible quantité d'anticorps dans un immunsérum ne peut pas être mise en évidence, à l'aide de cette réaction, du fait du pouvoir anticomplémentaire des sérums de lapin peu dilués.

La fixation du complément se manifeste déjà pour des quantités de RNA de l'ordre de 0,02 µg; elle peut atteindre 95 % pour 0,05 à 0,21 µg de RNA, puis elle diminue en excès d'antigène.

Pour les concentrations utilisées dans le cas de ces antisérums nous n'avons pas pu mettre en évidence une différence de fixation entre les RNA d'ascite ou de levure de haut poids moléculaire. Par contre le RNA soluble d'ascite se comporte différemment : la fixation du complément constatée ne dépasse pas 50 %.

Pour le sérum de cheval 482 décomplémenté la fixation du complément est très faible; elle est plus forte pour le même sérum non décomplémenté (cette expérience a été tentée étant donné le faible pouvoir complémentaire du sérum de cheval). Dans le cas des protéines anti-RNA séparées à partir de ce dernier sérum la fixation du complément peut atteindre 95 %. Ces protéines ([7]) ont été obtenues à partir d'un précipité spécifique formé par l'addition de RNA au sérum 482; après hydrolyse par la ribonucléase du RNA contenu dans le précipité, les anticorps ont été séparés par passage sur colonne de Sephadex G 75.

TABLEAU I.

Pourcentage de fixation du complément.

Antisérums.	Dilution des sérums.	µg RNA. 0,01.	0,02.	0,05.	0,10.	0,21.	1,05.	10,50.	105,00.
Sérum lapin normal	1/100	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
	1/300	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Sérum lapin antialbumine de cheval	1/100	<10	<10	<10	<10	<10	<10	14	–
	1/300	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	–
Sérum lapin (55) antiribosomes d'*E. coli* B	1/100	47	55	90	94	95	96	88	39
	1/200	47	82	91	90	90	90	33	26
	1/300	82	82	91	91	92	79	30	–
	1/300 (*a*)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	–
	1/300 (*b*)	<10	<10	<10	<10	10	19	41	–
	1/300 (*c*)	95	96	97	98	97	96	<10	–
	1/400	17	51	51	85	72	72	27	<10
Sérum lapin (57) antiribosomes d'*E. coli* K_{12}	1/200	12	45	54	72	73	59	18	20
	1/400	<10	<10	24	<10	<10	<10	<10	<10
Sérum cheval (482) antiribosomes de *Proteus vulgaris*	1/75	<10	<10	<10	<10	<10	10	18	11
	1/100	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Sérum cheval (482) non décomplémenté	1/75	<10	<10	15	11	33	49	65	33
	1/100	<10	<10	<10	<10	<10	10	50	12
25 µg protéines anti-RNA isolés du sérum 482.	–	21	12	51	65	90	94	81	27
12,5 µg » » » » .	–	<10	<10	15	23	33	33	<10	18

Le RNA utilisé est un RNA de haut poids moléculaire extrait de cellules d'asciste de rat, sauf pour les cas suivants :

a. Préparation précédente après hydrolyse alcaline à pH 12, à 37°C durant 20 h.

b. RNA soluble isolé de cellules d'ascite.

c. RNA de haut poids moléculaire de levure.

Nous n'avons pas obtenu d'inhibition de la fixation du complément par les substances suivantes : *d*-ribose, uracile, adénosine, polyphosphate inorganique (sel de Graham) essayées à des concentrations 10 à 100 fois supérieures à celle du RNA d'ascite utilisé dans la réaction. Il en est également ainsi pour un hydrolysat de RNA d'ascite (obtenu après séjour de 20 h à 37°C à pH 12), ajouté à des concentrations 6 à 10 fois supérieures à celle du RNA non hydrolysé.

A l'aide de la fixation du complément par les sérums anti-RNA mis en présence de RNA, on peut chercher des relations de spécificité, non seulement entre un immunsérum et les divers RNA, comme cela est le cas pour le système : sérum LED et DNA [(3), (6)], mais aussi entre divers immunsérums et les RNA des ribosomes utilisés pour l'immunisation.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) E. BARBU et J. PANIJEL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1382.

(2) E. BARBU et J. PANIJEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3157.

(3) M. SELIGMANN et F. MILGROM, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1472.

(4) E. BARBU, M. SELIGMANN et M. JOLY, *Ann. Inst. Pasteur*, 99, 1960, p. 695.

(5) E. WASSERMAN et L. LEVINE, *J. Immunology*, 87, 1961, p. 290.

(6) D. STOLLAR, L. LEVINE, H. I. LEHRER et H. VAN VUNAKIS, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 48, 1962, p. 874.

(7) E. BARBU, G. QUASH et J. P. DANDEU, Résultats non encore publiés.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 10 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de septembre 1962.

(*Suite et fin.*)

Les Oligoéléments, par Andrée Goudot et Didier Bertrand. Paris, Presses Universitaires, 1962; 1 fasc. 17,5 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. Lexique stratigraphique international. Vol. I. *Europe* (sous la direction du professeur Pierre Pruvost), fascicule 8, *Autriche*, par Othmar Kuehn. Vol. IV, *Afrique* (sous la direction de R. Furon), fascicule 1 B, *Algérie*, par Michel Durand-Delga; fascicule 1 *c*, *Tunisie*, par G. Castany. Volume V, *Amérique Latine* (sous la direction de R. Hoffstetter), fascicule 10 *b*, *Guyanes* avec 3 cartes; *Guyane française*, par B. Choubert et F. Lelong; *Surinam*, par H. T. L. Van Eijk; *Guyane britannique*, par C. G. Dixon et D. Bleackley. Volume VI, *Océanie* (sous la direction de Jacques Avias), fascicule 5, *Australie* avec 3 cartes; fascicule 5 *g*, *Northern territory*, par Y. Clay, E. M. Smith, H. B. Vallance, J. B. Walker. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1962; 4 vol. 21 cm.

Centre national de coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation. *L'Amélioration de la qualité du lait*, par Y. Auclair, R. Bigorre, J. Bourasse, Mme J. Broyelle, A. Chanier, J. Giroux, A. M. Guérault, H. Janowski, H. Jarrousse, M. Lejot, G. Mocquot, E. Lesne, P. Pillon, M. Sainclinier, B. Saulnier, A. Tapernoux et E. T. Terroine. *Le rôle des antibiotiques dans la croissance*, par C. Callet, R. Ferrando, R. Février, A. François, R. Jacquot, L. Joubert, P. Lalouette, H. Le Bars, M. Michel, R. Pero, J. Jadisson, P. M. Raibaud, E. Salmon-Legagneur, H. Simonnet, E. F. Terroine, S. Z. Zelter. Extraits des *Annales de la Nutrition et de l'Alimentation*, vol. X, nos 5-6, 1956; 2 fasc. 23,5 cm.

A propos d'une lettre de Fourcroy à Lavoisier du 3 septembre 1793, par Lucien Scheler. Extrait de la *Revue d'Histoire des sciences et de leurs applications*. Tome XV. Paris, Presses Universitaires de France, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Techniques variationnelles en radioélectricité, par Lorenzo Cairo et Théo Kahan. Paris, Dunod, 1962; 1 fasc. 17 cm.

Bureau des Longitudes. *Éphémérides nautiques pour l'an 1963*. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 vol. 26,5 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Étude théorique de la diffusion paramagnétique des neutrons*, par Daniel Saint-James. Thèse. Rapport C. E. A. no 1 996. *Mesure des sections efficaces d'échange de charge et de dissociation des ions* H_2^+

dans une large gamme d'énergie (25-250 KeV), par Joseph Guidini. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2 135. *Théorie des spectres des noyaux à couches complexes*, par Vincent Gillet. Rapport C. E. A. n° 2 177. *Théorie de la séparation d'un mélange gazeux par diffusion à travers une paroi poreuse*, par Jean-Paul Breton. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2 180. Centre d'études nucléaires de Saclay, 1962; 4 fasc. 27 cm.

Communauté européenne de l'énergie atomique Euratom. *Le dosage des traces de* Fe, Ni *et* Cr *dans les polyphényles par spectrographie X*, par G. Vos et W. de Spiegeleer. Centre commun de recherche nucléaire Établissement d'Ispra. Italie, 1962; 1 fasc. 29,5 cm.

Commissariat à l'énergie atomique. *Bilan et perspectives. Rapport annuel* 1961. Paris, 1962; 2 fasc. 24 cm et 26,5 cm.

Bulgarian Academy of sciences. Institute of Physics. *Transactions of the VIIth international conference of high energy physics (Sofia, september* 14-22, 1961). Sofia, 1962; 1 fasc. 28 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 OCTOBRE 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur **DIMITRI RIABOUCHINSKY,**
Correspondant pour la Section de Mécanique (*),
par M. **HENRI VILLAT.**

L'Académie a perdu, le 22 août dernier, un de ses plus anciens correspondants pour la Section de Mécanique, M. **DIMITRI PAVLOVITCH RIABOUCHINSKY.** La destinée de ce savant a été affligée de grands malheurs; il les a supportés avec un courage et une dignité auxquels nous nous devons de rendre un juste hommage, et qui lui ont permis, malgré des circonstances hostiles, de rendre à la Science de grands services.

D. Riabouchinsky est né à Moscou le 31 octobre 1882. Appartenant par sa naissance à une famille importante sous le régime des tsars, il eut une enfance et une jeunesse heureuses et calmes. Son goût le porta à s'intéresser aux sciences et spécialement aux études aéronautiques vers lesquelles il fut notamment aidé par le Professeur Joukowski, dont le nom n'est inconnu d'aucun de ceux qui ont quelque connaissance de la Mécanique des Fluides.

Il n'est pas inutile de se souvenir, qu'au début de ce siècle, notre savoir sur la Mécanique des Fluides était excessivement restreint. Aucun laboratoire digne de ce nom ne s'occupait de ce sujet, aucun résultat scientifique valable n'était connu quant à une théorie éventuelle du mouvement d'un corps solide propulsé dans l'espace. C'est D. Riabouchinsky qui a conçu et construit le premier en date des laboratoires aérodynamiques du monde. C'est à Koutchino que cette construction fut effectuée, avec des fonds entièrement fournis par D. Riabouchinsky, lequel prenait à sa charge l'entretien et les traitements de ses collaborateurs. Des résultats importants sortirent dès le début, de cette noble initiative, et son auteur pouvait espérer voir se dérouler dans le calme ses futurs travaux.

Cette espérance devait sombrer dans la tempête de 1917, lors d'une révolution dont les conséquences mondiales n'ont pas fini de se manifester. D. Riabouchinsky put s'échapper de justesse et gagner la France avec sa famille (son épouse et trois jeunes filles), au prix de mille difficultés. Réfugié à Paris, le concours de divers savants, au premier rang desquels il faut citer notre grand confrère Paul Painlevé, lui permit de se refaire une situation, qui cependant resta toujours précaire. Il put ainsi reprendre et continuer, dans nos laboratoires, les projets antérieurement conçus. Plus ou moins officiellement il fut rattaché à la Faculté des Sciences, à notre Institut de Mécanique des Fluides (dont la création, je tiens à le rappeler, fut due à l'initiative de notre confrère Albert Caquot). Il fit également partie du Service Technique de l'Aéronautique. Avant la guerre de 1940, il fut même directeur adjoint de l'Institut de Mécanique des Fluides.

Supportant stoïquement ses revers de fortune, il ne cessa de travailler avec ténacité aux problèmes qui le passionnaient depuis toujours.

Il est temps de donner ici quelques indications sur ces problèmes.

C'est tout d'abord au problème de la résistance éprouvée par un corps solide dans son mouvement au sein d'un fluide que D. Riabouchinsky s'est d'abord attaqué. Le cas d'un mouvement uniforme était naturellement à étudier en premier lieu. Mais on ne savait rien quant aux lois régissant les réactions dans les mouvements variant rapidement, par exemple à l'atterrissage d'un avion, aux virages d'un tel engin, et dans les régimes anormaux ou acrobatiques qui sont si importants dans les cas de danger.

Notre collègue analysa la complexité de ces phénomènes et reconnut la formation de cavités et de tourbillons creux, expliquant ainsi maintes circonstances, au premier abord insolites.

Les recherches de D. Riabouchinsky sur les hélices, propulsives ou sustentatrices, sont tout à fait essentielles. C'est à ce propos qu'il découvrit l'influence de la turbulence sur la stabilité des régimes d'écoulement. Il découvrit les propriétés de l'autorotation, et les utilisa pour déterminer les qualités portantes des ailes. Il est l'auteur d'une théorie tourbillonnaire de l'hélice, et il se trouve être le premier à avoir construit un canon sans recul dont il était alors le seul à deviner l'intérêt pratique. Il a également défini et construit des fusées et des canons-fusées dont nous connaissons aujourd'hui des modèles d'une taille gigantesque.

Il faut citer encore les travaux de D. Riabouchinsky sur les cavitations et leur naissance. Ces travaux ont provoqué des recherches importantes, dues notamment à B. Demtchenko et à F. Vasilesco. Par ailleurs, D. Riabouchinsky n'a jamais cessé de songer aux applications pratiques pour lesquelles il a amené les techniciens à des progrès très importants.

De longues pages seraient nécessaires pour énumérer toutes les questions abordées par D. Riabouchinsky. Il s'est occupé d'Astrophysique, de

Balistique, d'Aérodynamique aux vitesses subsoniques et supersoniques et même de Philosophie. Son esprit ne suivait généralement pas les voies classiques et il a fait montre d'une grande profondeur de pensée, et d'un vaste esprit d'invention.

Telles furent trop brièvement résumées les principales activités de M. Riabouchinsky. L'Académie des Sciences n'a pas manqué de reconnaître la valeur de ces travaux par l'attribution d'abord de divers prix (notamment le prix Bazin en 1927), et par une élection de Correspondant dans la Section de Mécanique, en 1935.

Si, actuellement, les résultats dus à M. Riabouchinsky sont dépassés, sur divers points, par les progrès que des équipes de savants qualifiés ont accumulés depuis 40 ans, il n'en restera pas moins que D. Riabouchinsky a été un grand précurseur, et que beaucoup de résultats essentiels lui sont dus.

Jusqu'à la fin, D. Riabouchinsky aura travaillé avec courage et acharnement. Pour mener à bien ses travaux, il fut puissamment aidé par une admirable compagne, dont le dévouement lui fut un secours incomparable. Leur ménage possédait trois filles, d'une beauté et d'une distinction également saisissantes; ils devaient perdre l'une d'entre elles dans un tragique accident. Il y a peu d'années, D. Riabouchinsky eut le malheur de voir disparaître sa compagne et il en était resté profondément blessé. Atteint d'une douloureuse maladie, il a terminé, en août dernier, une existence qui nous laisse un grand exemple de courage dans le malheur et de constance dans l'exercice des hautes qualités humaines. C'est, pour moi qui l'ai beaucoup connu, un devoir de présenter à ses proches les sympathies émues de notre Compagnie et plus spécialement celles de notre Section de Mécanique, qu'il a hautement honorée.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Roger Heim** signale la présence de M. **René Pomerleau**, Professeur à l'Université Laval, à Montréal, Chef de la division de phytopathologie forestière de la Province de Québec. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

M. **André-Romain Prévot** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par la mort de M. *Philibert Guinier*.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **André Danjon** fait hommage à l'Académie d'un volume consacré à la 2e *session*, 11-12 *avril* 1961, du *Comité consultatif pour la définition de la seconde* dont il est le Président, ainsi que de deux autres Ouvrages du Comité international des poids et mesures : *Procès-verbaux des séances*, 50e *session*, 9-12 *octobre* 1961 et *Comité consultatif pour les étalons de mesure des radiations ionisantes*, 3e *session*, 3-4 *octobre* 1961.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Georges Chaudron** : *L'Oxydation des métaux*, par Jacques Bénard. Tome I : *Processus fondamentaux*, avec la collaboration de Jean Bardolle, Florent Bouillon, Michel Cagnet, Jean Moreau et Gabriel Valensi;

par M. **Roger Heim** : *Flore du Gabon*, publiée sous la direction de André Aubréville. 4. *Mélianthacées, Balsaminacées, Rhamnacées*, par Nicolas Hallé.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Noël Félici. *Électrostatique. Étude du champ électrique et applications.*

2° P. Gley. *Christian Champy* (1885-1962).

3° Julien Malengreau. *Exposé sur les fondements d'une géométrie constructive de l'Espace Euclidien à n dimensions.*

4° *Virkestransporterna i Kalix älvdal*, 1951-1960. Akademisk avhandling av Gunnar Hultland (Thèse, Uppsala).

5° *Studies on the phytoplankton of some lakes connected with or recently isolated from the Baltic.* Inaugural dissertation by Torbjörn Willén (Thèse, Uppsala).

6° *Constitutional science.* Part V. *Causes and treatment of bronchial asthma and other allergic diseases*, by Yoshio Okahara. Part VII. *Causes and treatment of human cancer*, by Yoshio Okahara et divers.

7° Department of air communication. Meteorological and geophysical Institute. Djakarta. *Preliminary report on effects of Una-Una earthquake on April* 29, 1960. — *Reporting the flores earthquake.*

8° Ciba foundation. Study group n° 13. *Resistance of bacteria to the penicillins.*

9° Académie de la République populaire Roumaine. *Études d'histoire et de philosophie des sciences.*

10° Id. *Fauna Republicii populare Romîne. Mollusca.* Volumul III. Fascicula 3 : *Bivalvia* (*Scoici*) de Alexandru V. Grossu. — *Insecta.* Volumul VIII. Fascicula 3 : *Homoptera psylloidea* de Ecaterina Dobreanu şi Constantin Manolache.

11° Id. I. Nicolau și Gh. Goldiș. *Anemiile hemolitice la copii.*

12° Id. Institutul de filozofie. *Dialectică cunoașterii științifice.*

13° Id. Colectia « Teoria probabilitătilor ». III. *Numere și sisteme aleatoare*, de Octav Onicescu.

14° O. Vlădutiu. *Patologia chirurgicală a animalelor domestice.* I.

15° M. I. Botez. *Afazia și sindroamele corelate în procesele expansive intracraniene.*

16° Samuel Izsak. *Studii și cercetări de istoria medicinii și farmaciei din R. P. R.*

17° St. Drăgănescu, N. Drăgănescu, Ar. Petrescu. *Encefalite virotice umane.*

18° Șt. S. Nicolau, N. M. Constantinescu și N. Cajal. *Turbarea.*

19° Sever Petrașcu, Elvira Grou, Alexandru Polizu, Margareta Baltac, Gabriela Balif și Maria Ilie. *Analiza preparatelor fitofarmaceutice.*

20° C. Motaș, L. Botoșăneanu și St. Negrea. *Cercetări asupra biologiei izvoarelor și apelor freatice din partea centrală a cîmpiei Romîne.*

21° *Determinator al muștelor sinantrope din R. P. R.* de Ecaterina Dobreanu, Aurelia Berteanu și Adriana Dumitreasă.

22° M. Drăgănescu. *Procese electronice în dispozitive semiconductoare de circuit.*

23° Z. Găbos, D. Mangeron și I. Stan. *Fundamentele mecanicii.*

24° North Carolina State College. Department of Physics. *Research Bulletin*, n° 1.

COMMISSIONS ADMINISTRATIVES.

Par l'unanimité des suffrages exprimés, M. **Louis Fage** est élu Membre des Commissions administratives en remplacement de M. *Gabriel Bertrand*, décédé.

DÉLÉGATIONS.

MM. **Raoul Combes** et **Henri Humbert** sont désignés pour représenter l'Académie à la Cérémonie qui aura lieu le 20 octobre 1962 à la mémoire de **Philibert Guinier**, au cours de laquelle le nom de celui-ci sera donné à un carrefour de la Forêt de Fontainebleau;

M. **Raymond Poignant**, Maître des requêtes au Conseil d'État, Conseiller juridique à la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique, est désigné pour faire partie du **Comité National chargé d'organiser en France les opérations de l'Année internationale du Soleil calme.**

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTROPHYSIQUE. — *Le spectre de la comète* Seki-Lines (1962 *c*).
Note de MM. **Pol Swings** et **Charles Fehrenbach.**

Des spectrogrammes de la comète 1962 *c* obtenus à l'Observatoire de Haute Provence révèlent des structures détaillées de diverses émissions; certaines résolutions sont les plus fines qui aient jamais été obtenues. Le comportement des émissions de CN, C_2, NH, NH_2, Na et [O I] est décrit.

Six spectrogrammes de la comète 1962 *c* ont été obtenus au foyer coudé du réflecteur de 193 cm de l'Observatoire de Haute Provence les 13 (trois spectres), 15, 24 et 30 avril. Les distances héliocentriques correspondantes étaient $r = 0,55$, 0,87 et 1,01 U.A.

Un spectre pris le 15 avril, avec une dispersion de 10 Å/mm, montre une résolution de la branche P de la bande (0-0) de CN nettement plus détaillée que tout cliché cométaire obtenu jusqu'ici.

Les raies suivantes de la branche P sont observées : 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11, 13, 14, 15 et, peut-être, 17. Quant à la branche R, où la séparation des raies est plus grande, l'augmentation de dispersion n'accroît pas le nombre de composantes observables, mais le profil apparaît plus clairement. La distribution d'intensité au sein de la bande de CN diffère considérablement de celle que nous avons trouvée dans la comète *Burnham* : cette différence est due aux différences de distance héliocentrique et de vitesse radiale. En fait, avec la résolution actuelle, l'interprétation détaillée des profils des bandes cométaires, notamment de l'émission (0-0) de CN, exige un profil du spectre solaire plus précis que celui de l'Atlas d'Utrecht. Les enregistrements directs du spectre solaire requis pour l'application du mécanisme de fluorescence vont être obtenus au moyen de l'installation de spectroscopie solaire de l'Institut d'Astrophysique de Liège à la Station Scientifique du Jungfraujoch.

Les autres clichés ont été pris avec des dispersions de 19,5, 39 ou 50 Å/mm. Comme d'habitude, l'émission (0-0) de CN est, de loin, la plus intense à toutes les distances héliocentriques. Les intensités relatives du continuum et des émissions discrètes dépendent évidemment de la dispersion. Alors que le continuum paraît intense par rapport aux émissions de C_2, C_3 ou CH sur un cliché du 13 avril 1962 pris avec une dispersion de 39 Å/mm, il semble relativement faible sur un autre, pris la même nuit, avec une dispersion de 19,5 Å/mm. En fait, sur le cliché à haute dispersion (19,5 Å/mm), il ne se superpose pratiquement pas de spectre solaire diffusé, dans les régions des bandes CN(0-0) et CN(0-1), ni même dans la séquence $\Delta v = +1$

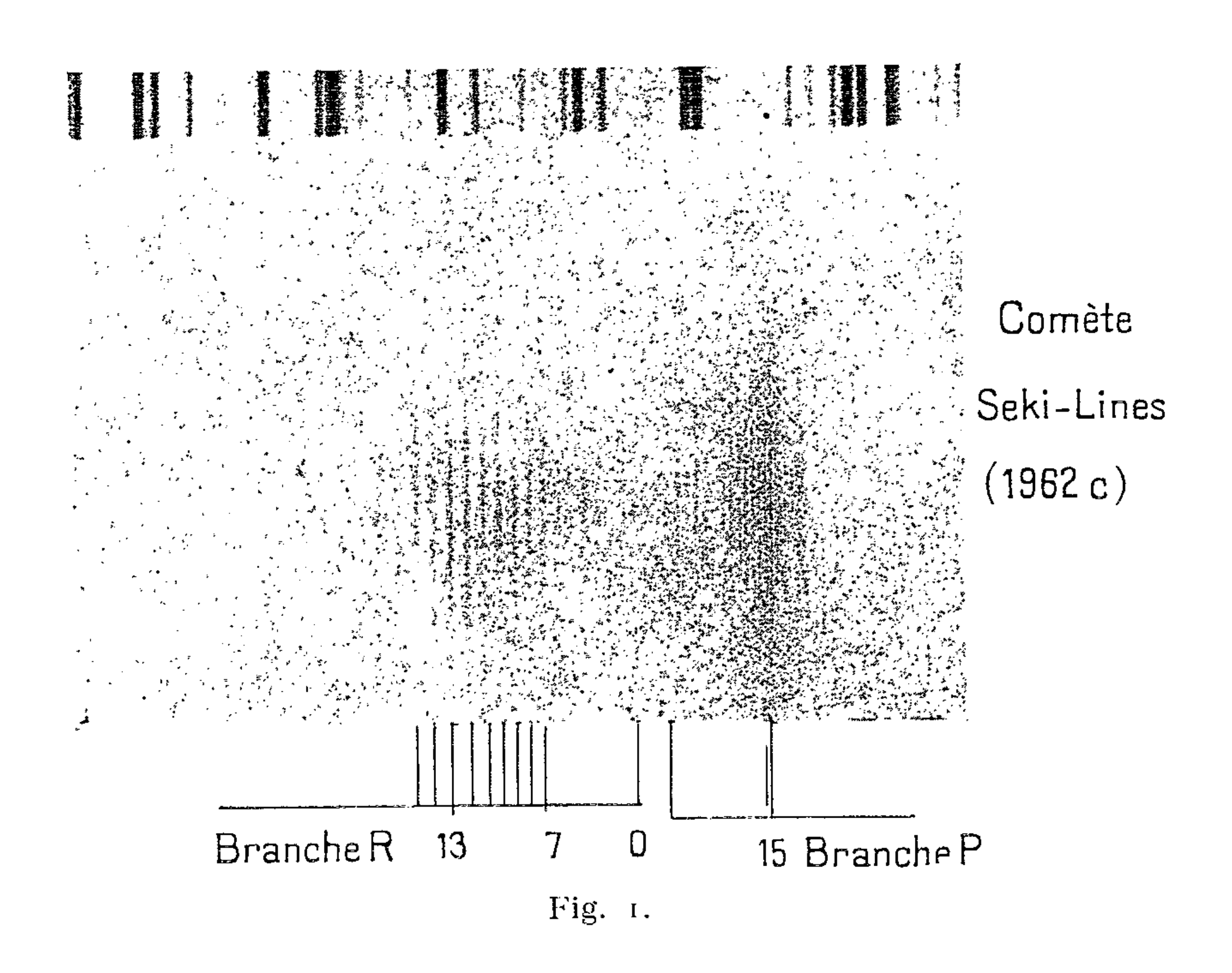

Comète
Seki-Lines
(1962 c)
Branche R 13 7 0
15 Branche P

Fig. 1.

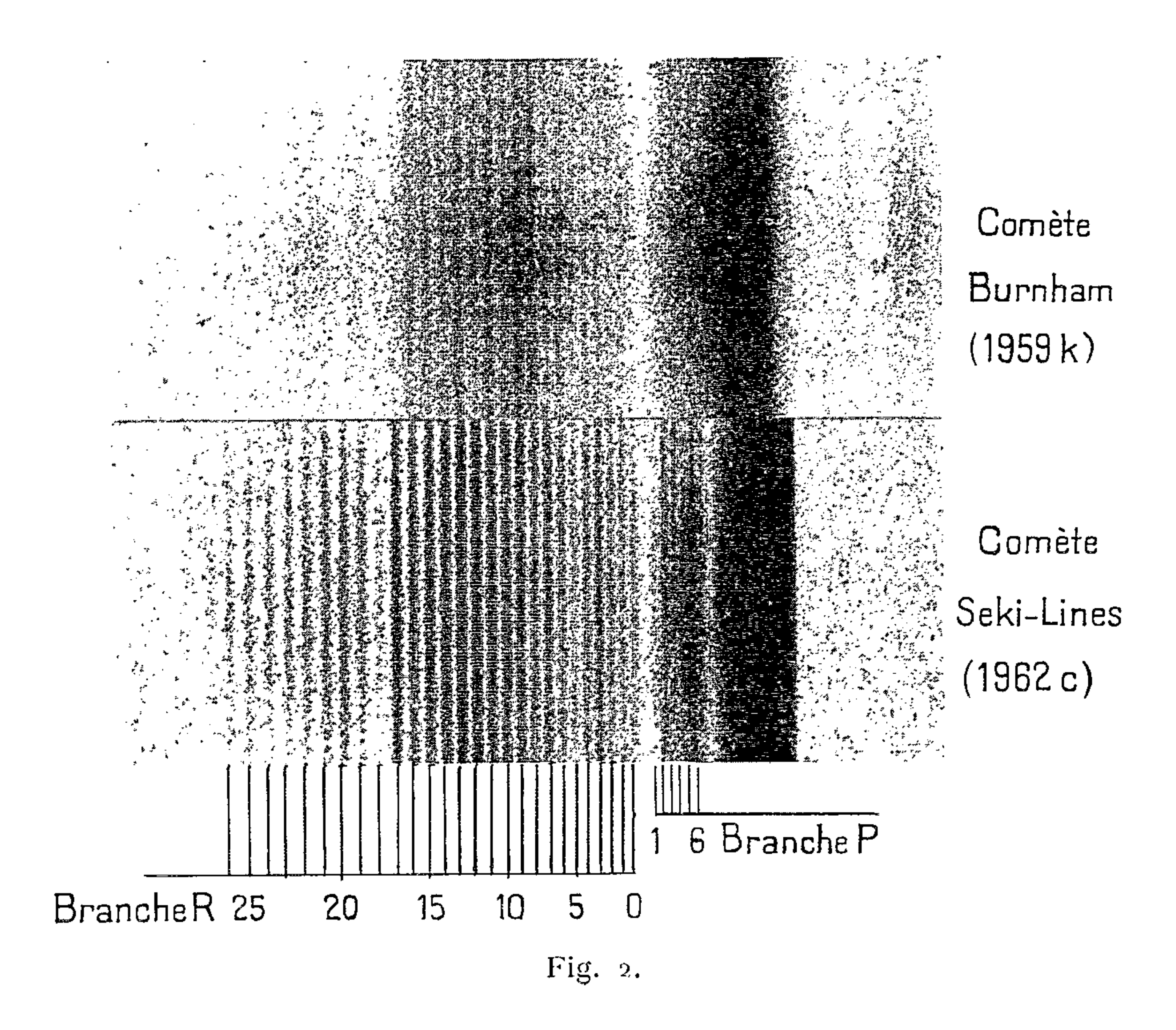

Comète
Burnham
(1959 k)
Comète
Seki-Lines
(1962 c)
1 6 Branche P
Branche R 25 20 15 10 5 0

Fig. 2.

de C_2. Cette dernière montre une belle structure de rotation, au sein de laquelle on constate des irrégularités de la distribution d'intensité : on sait que celles-ci résultent de la présence des raies de Fraunhofer dans le rayonnement solaire qui excite la fluorescence des molécules cométaires C_2.

La bande (0-0) de CN est très forte par rapport aux émissions de C_2, C_3 et CH, qui sont, toutefois, intenses, elles aussi. L'émission (0-0) de NH manifeste une structure de rotation bien marquée, s'étendant, comme dans la comète *Burnham* (1959 *k*) de λ 3 352, $^{R}P_{31}$ (0), à λ 3 372, $^{P}Q_{12}$ (3) + P_1 (3). Les distributions rotationnelles d'intensité au sein de la bande de NH ne sont pas les mêmes pour 1959 *k* et 1962 *c*, ce qui s'explique d'ailleurs aisément par les différences des distances héliocentriques et des vitesses radiales des deux comètes. L'émission (0-0) de OH est très faible. Quelques raies de NH_2 sont présentes, notamment entre (1-0) et (0-0) de C_2. L'évolution du spectre de $r = 0,55$ à $r = 1,01$ est normale; en particulier, l'augmentation d'intensité relative de l'émission de C_3 est bien marquée lorsque la comète s'éloigne du Soleil.

Un des trois spectrogrammes du 13 avril ($r = 0,55$ U. A.) a été obtenu sur émulsion 103 *a*F et couvre le domaine visible. Les deux caractéristiques les plus intéressantes sont les doublet intense du sodium et l'émission (fine, mais nettement plus faible que D_2) près de λ 6 300. Cette dernière a été mesurée indépendamment par plusieurs personnes. Sans correction de vitesse radiale, la longueur d'onde mesurée est 6 300, 97 Å; il est impossible de l'attribuer à une émission tellurique de [O I] qui devrait avoir comme longueur d'onde, λ 6 300, 23. Si l'on applique la correction de vitesse radiale de la comète relativement à la Terre, on trouve λ 6 300,30, qui coïncide bien avec la longueur d'onde λ 63 00,23 de [O I]. La seule autre identification possible serait le NH_2. Les raies de NH_2 de la région de λ 6 299 à λ 6 301 observées en laboratoire sont les suivantes :

Absorption.	Émission.	Absorption.	Émission.
6299,52 (4)..........	9,44 (0)	6300,42 (1)..........	-
9,83 (0)..........	-	0,79 (8)..........	0,74 (8)
6300,08 (5)..........	0,06 (4)	0,91 (8)..........	-

On ne peut exclure l'identification de NH_2 *a priori*, une superposition de 6 300,08, 6 300,79 et 6 300,91 pouvant donner lieu à une émission voisine de λ 6 300,3. Il n'est pas non plus, impossible que l'on ait affaire à une superposition de [O I] et NH_2. Toutefois, l'émission cométaire est longue; elle a, suivant sa longueur, une distribution d'intensité différant de celle de NaI et des autres émissions très faibles de NH_2. L'absence de l'autre raie rouge interdite de [O I] ne serait pas étonnante, étant donné la faiblesse de λ 6 300. Il paraît fort probable que l'émission observée est due essentiellement à la raie cométaire interdite de [OI].

Quelques autres bandes sont particulièrement bien résolues. C'est le cas, notamment, des bandes de CN, (1-0) (qui n'ont jamais été observées avec

une bonne résolution jusqu'ici), et (o-1). Dans (1-o), on observe plusieurs raies individuelles des branches P et R dans le domaine λ 3 568-λ 3 588. Dans (o-1), des raies discrètes de la branche R sont observées jusqu'à R(17) et, peut-être, R(19); cinq ou six raies P discrètes apparaissent également. Sur un cliché du 13 avril, les émissions de CO^+ et N_2^+ de la queue apparaissent faiblement. Du côté rouge de la bande ultraviolette (1-o) de CN, des émissions très fines sont vraisemblablement dues à CO^+; elles ont été mesurées à λλ 3 591,79, 3 596,42 et 3 597,57. Les autres émissions de CO^+ dans le violet sont présentes faiblement. Du côté violet de la bande (1-o)CN, on observe deux émissions en λ 3 562,85 et λ 3 564,78. Il s'agit, peut-être, de la bande (o-o) de OH^+.

(*Observatoire de Haute Provence*
et *Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège.*)

SPECTROCHIMIE. — *Procédé différentiel* [1] *de prise de spectres d'absorption infrarouge appliqué à l'étude des réactions chimiques suivies spectrographiquement.* Note (*) de MM. **Émile Briner** et **Sándor Fliszár.**

La technique du procédé étudié conduit à répartir, en deux spectres, les bandes de la solution soumise à la réaction chimique, dans ses étapes successives : sp. inférieur, bandes *descendantes*, produits formés; sp. supérieur, bandes *ascendantes*, produits consommés. Ainsi l'attribution des bandes est facilitée. Comme exemples d'application, on donne l'ozonation de solutions de stilbène-trans et de fumarate d'éthyle. On explique l'allure spéciale aux bandes ascendantes, notamment leur absence au début de la réaction, puis leur apparition et leur développement intensif, dans la suite.

Le but de ce procédé [2] — il comporte l'emploi d'un spectrophotomètre à deux faisceaux — est de mettre plus nettement en évidence les changements spectraux intervenant dans une solution au cours d'une réaction chimique.

Dans la pratique la compensation est effectuée, non pas avec le dissolvant, comme on le fait généralement, mais avec la solution elle-même dans son état initial. Les bandes des corps produits par la réaction s'inscrivent alors, dans l'enregistrement, *descendantes* au-dessous de l'horizontale menée au point de départ du spectre (ligne de base); tandis que les bandes des corps consommés se développent, *ascendantes* [3], au-dessus de la ligne de base; si toutefois les conditions requises pour leur apparition sont réalisées. Mais pour rendre possible leur inscription sur le papier d'enregistrement, il convient d'abaisser la ligne de base suffisamment en dessous de la transmission 100 %.

Ce mode de faire a, entre autres avantages, celui de répartir sur deux spectres les bandes produites; ce qui permet de distinguer les bandes répondant aux corps formés (spectre inférieur) et aux corps consommés (spectre supérieur). Ainsi l'attribution des bandes est facilitée, surtout si elles sont nombreuses.

A titre d'exemple, considérons la figure 1 dans laquelle les spectres sont obtenus en appliquant le procédé aux produits d'ozonation de solutions de stilbène-trans. I se rapporte aux spectres d'une solution 0,1 M de stilbène-trans dans CCl_4, ozonée à un degré modéré [4], 60 % environ; II aux spectres de cette même solution, ozonée au degré 100 % environ.

Résultats. — Sp. I : bandes descendantes, corps produits : aldéhyde benzoïque, bandes marquées *a* [à noter la forte bande carbonyle (bande de la vibration de valence de la liaison carbonyle) vers 1710 cm^{-1}]; ozonide (*o*), bande principale vers 1050 cm^{-1}. Bandes ascendantes, corps consommé, stilbène-trans (*s*). Sp. II : les mêmes bandes, avec en plus celles, descendantes, de l'acide perbenzoïque (*p*), bande carbonyle vers 1730 cm^{-1}. Au sujet de cet acide, qui se forme [5] aux ozonations suffisamment poussées, on note la diminution subie par l'intensité de la bande carbonyle de l'aldéhyde.

Précisons maintenant les conditions dans lesquelles apparaît et se développe une bande ascendante avec l'avancement de la réaction. Les consta-

tations suivantes ont été faites dans une étude approfondie du procédé [6] : Aux stades rapprochés du début de la réaction, la diminution de concentration du corps consommé ne se traduit pas par l'apparition de la bande ascendante, choisie pour l'étude de son évolution; puis, aux stades plus élevés, la bande se présente et se développe de façon intensive. C'est ce que montre l'exemple ci-après de l'ozonation d'une solution (dans CCl_4) de fumarate d'éthyle, dont nous considérons la bande carbonyle dans son évolution.

Rappelons [7] que dès le début de l'ozonation cette bande subit un dédoublement en raison de la suppression d'un effet de conjugaison entre les doubles liaisons carbonylique et éthylénique, cette dernière disparaissant dans les molécules, transformées en ozonide, de l'oléfine. Ainsi quand on passe de l'ester à son ozonide, la bande carbonyle des molécules ozonées se renforce, en même temps que s'affaiblit celle des molécules non encore ozonées.

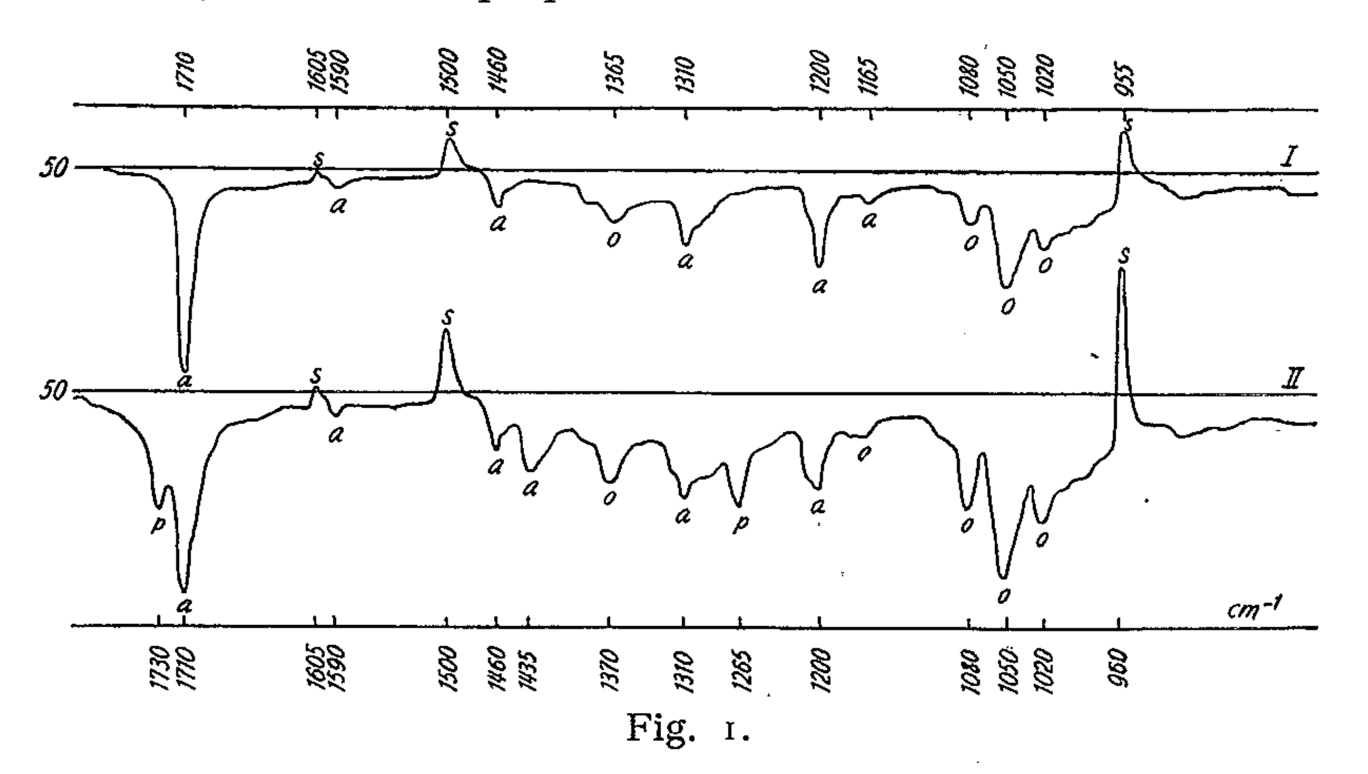


Fig. 1.

La figure 2 donne les résultats obtenus en comparant la méthode habituelle (m. h.) et la méthode différentielle (m. d.) de prise des spectres.

Conditions expérimentales : solution de départ, fumarate d'éthyle 0,05 M dans CCl_4; ozonation à la température de 20-22°; débit du courant O_2-O_3, 6 l/h; concentration en vol. de l'ozone, 1,3-1,4 %. Sont indiqués dans la légende : la durée t de la réaction en minutes; le degré d'ozonation (d. oz.) en pour-cent et la position T_0 de la ligne de base sur l'échelle des transmissions en pour-cent; cette dernière donnée concerne uniquement les spectres différentiels. Emploi d'un spectrophotomètre à deux faisceaux Perkin-Elmer mod. 21.

Sp. I : solution avant l'ozonation; sp. II : $t = 5'$, d. oz. = 12 %, $T_0 = 90$ %; sp. III : $t = 10'$, d. oz. = 20 %, $T_0 = 90$ %; sp. IV : $t = 15'$, d. oz. = 33 %, $T_0 = 75$ %; sp. V : $t = 20'$, d. oz. = 44 %, $T_0 = 75$ %.

Résultats. — Pour les spectres pris par la méthode habituelle, on vérifie bien qu'avec la croissance du degré d'ozonisation la bande carbonyle, à 1760-1765 cm^{-1}, des molécules ozonées prend naissance et s'allonge, alors que celle, à 1722-1724 cm^{-1}, des molécules non ozonées se raccourcit.

D'autre part, pour les spectres différentiels, on constate qu'au degré d'ozonation le plus faible, 12 %, la bande carbonyle, à 1762 cm^{-1} environ, *descendante*, qui se rapporte aux molécules ozonées, n'est pas accompagnée

d'une bande *ascendante*, vers 1723 cm^{-1}, répondant à la diminution de concentration des molécules non ozonées. Cette bande se manifeste seulement au d. oz. = 20 % (sp. III, m. d.), et, à ce point, elle est encore relativement faible. Mais ensuite elle se développe d'une façon intensive, comme le montrent les sp. IV et V.

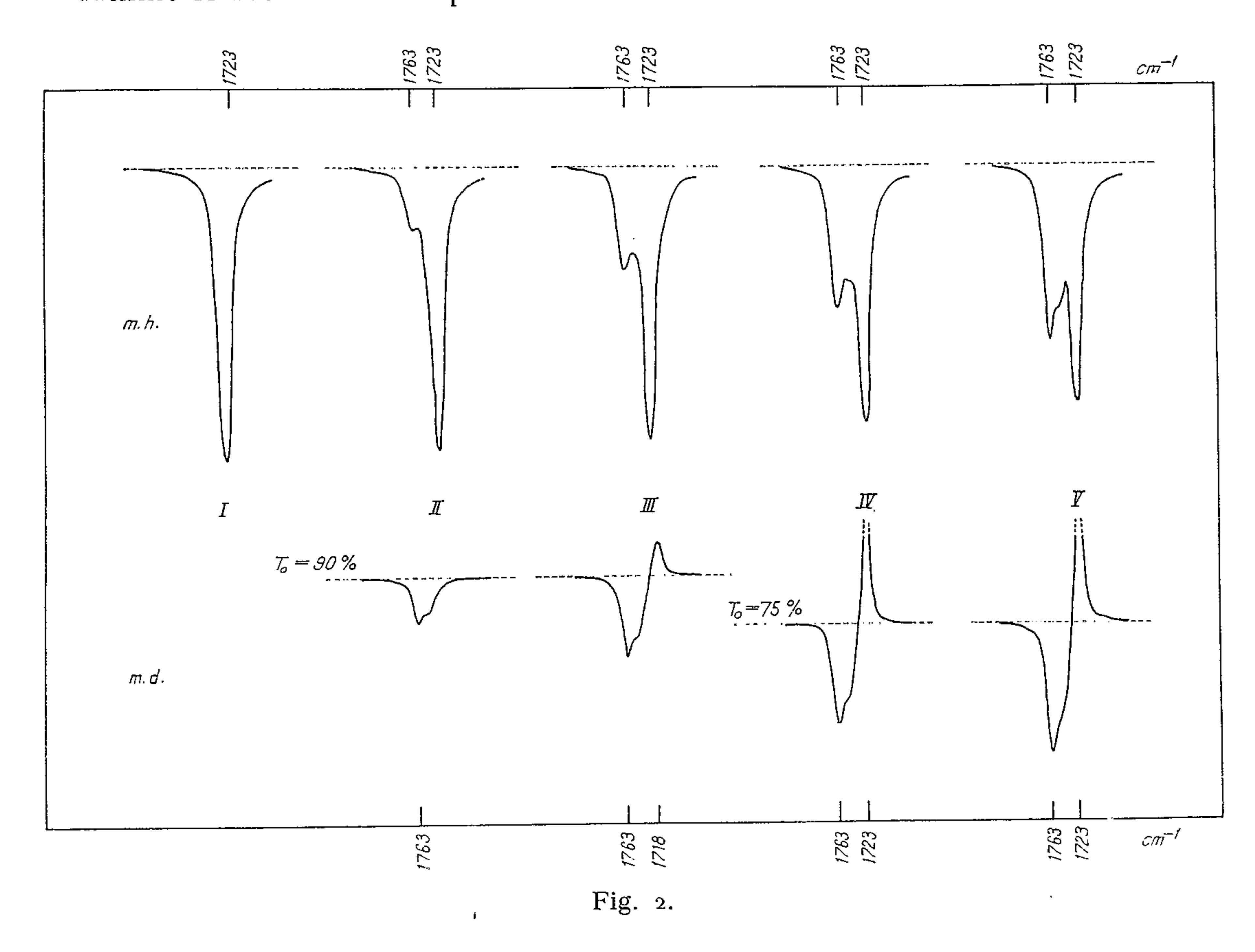


Fig. 2.

Dans notre étude nous avons aussi appliqué le procédé différentiel à d'autres types de réaction; les résultats enregistrés sont semblables. Les particularités touchant les bandes ascendantes peuvent donc être considérées comme caractéristiques du procédé. Voici, en bref, comment nous les expliquons ([6]).

Tout d'abord l'absence de bandes ascendantes, aux stades rapprochés du début de la réaction, est attribuable au fait que dans la réaction (ex. l'ozonation du fumarate d'éthyle) la bande carbonyle est encore très intense. Ainsi l'absorption dans cette région spectrale, et pour la cellule substance, n'est que de peu inférieure à celle existant dans la cellule de compensation. Dès lors, les intensités sont très faibles dans cette région et leur différence est insuffisante au déclenchement du dispositif qui, dans le spectrophotomètre, aurait enregistré une bande ascendante.

Quant à l'allongement intensif de la bande ascendante avec l'avance de la réaction, il résulte d'une part de la consommation grandissante du corps absorbant (le fumarate dans l'ex.), ce qui accroît la transparence de la solution dans la cellule substance. D'autre part, on aura, pour une même diminution ΔC de la concentration du corps consommé, un allongement d'autant plus marqué que la progression sera plus poussée dans le sens des transmissions croissantes.

Ainsi qu'on le voit, le comportement spécial d'une bande ascendante fait que son observation fournit des résultats d'un ordre plutôt qualitatif. Toutefois on a pu établir une relation ([8]), vérifiée par l'expérience, entre la longueur d'une bande descendante ou ascendante, la position T_0 de la ligne de base et la différence de concentration d'un même corps dans les deux solutions.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

([1]) M. Jean Lecomte nous a communiqué des données bibliographiques concernant les méthodes différentielles.

([2]) *Voir*, pour la première description de ce procédé et de son mode d'application, E. BRINER, E. DALLWIGK et M. RICCA, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 2178.

([3]) Les bandes ascendantes ont été utilisées dans des applications autres qu'à l'étude des réactions chimiques, notamment par T. ELDER et W. BENESCH, *J. Opt. Soc. Amer.*, 44, 1954, p. 279 (buts analytiques et de contrôle de pureté); par A. W. BAKER, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 744 (résolution de problèmes de structure); et par R. E. KAGARISE et K. B. WHETSEL, *Spectrochimica Acta*, 17, 1961, p. 869 (mesure, avec une sensibilité accrue, de déplacements de fréquence des bandes).

([4]) Le degré d'ozonation est le rapport en pour-cent des moles d'ozone consommé aux moles du composé soumis à l'ozonation.

([5]) Sur cette formation, due à une autoxydation accélérée par l'ozone, *cf.* E. BRINER et E. DALLWIGK, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 1390; *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 630.

([6]) S. FLISZÁR et E. BRINER, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 528; Mémoire détaillé auquel nous renvoyons pour de plus amples données.

([7]) E. DALLWIGK et E. BRINER, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1030.

([8]) S. FLISZÁR, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 536.

(*Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Sur la définition médicale d'un genre botanique :* Sideritis; *les* Sideritis *dans l'Antiquité*. Note (*) de M[lle] **Anne-Marie Prévost**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le mot *Sideritis* a été formé pour désigner les plantes qui ont la vertu de guérir les blessures faites par le fer. Dioscoride et Pline réunissent sous ce nom des herbes différentes, donnant la forme médicale du genre botanique.

Sideritis est aujourd'hui le nom d'un genre de Labiées. Ce mot est né chez les Grecs, dérivant de σίδηρος « fer », « car on croit que ces plantes ont la vertu de guérir les blessures faites par le fer » ([1]), écrit Tournefort qui explique souvent l'étymologie des noms de ses genres, et ce cas constitue le plus net sans doute où un genre botanique ait été défini par une propriété médicinale. La dérivation à partir de σίδηρος met en jeu un suffixe -ιδ- qui s'est fortement développé en grec historique et auquel se rattachent entre autres les dérivés en -ῖτις employés surtout dans des vocabulaires techniques ([2]). On trouve chez le Pseudo-Dioscoride et le Pseudo-Apulée une douzaine de mots grecs ainsi formés désignant des plantes. Comme le suffixe -ιδ- pouvait former des *noms d'action*, σιδηρῖτις caractérise la plante par « l'action contre le fer » ou « contre les plaies causées par le fer », comme ὀδοντῖτις en caractérise une autre par son « action contre les rages de dents ».

Le mot σιδηρῖτις a eu en grec un emploi assez limité. Il ne figure pas au III[e] siècle avant J.-C. dans l'*Historia Plantarum* de Théophraste, et pourtant au livre XI, après avoir traité des résines et aromates, Théophraste expose dans les chapitres 9 à 20 les propriétés médicinales des plantes. La consolidation des plaies l'intéresse, puisqu'au chapitre 13 il consacre quelques phrases au νυμφαία, « nénuphar ». « Les grandes feuilles nagent à la surface de l'eau; broyées et posées sur les blessures, elles arrêtent le sang, dit-on. » Si le mot avait existé, Théophraste l'eût employé, au moins en synonyme, comme Dioscoride écrit Ἀχίλλειος σιδηρῖτις, et il l'eût cité au chapitre 20 (*Autres plantes douées de vertus remarquables*). Crataevas qui traita des simples au début du I[er] siècle avant J.-C., 120 ans avant Dioscoride, parle sous le seul nom d'Ἡρακλεία d'une plante que Dioscoride identifiera à un de ses σιδηρῖτις. Il semble donc que ce soit avec le *De medica materia* de Dioscoride, paru sous le règne de Néron, que la définition du mot ait été enregistrée.

Au livre IV, chapitre 29 (édition latine commentée par Matthiole, 1554), Dioscoride présente trois plantes dénommées Σιδηρῖτις, —ἑτέρα, —τρίτη, pour

qui *Sideritis* a donc la valeur d'un nom de genre. Les descriptions sont très brèves. Les seuls caractères nets — pour l'une, tige carrée et verticilles sphériques de fleurs étagées (sans doute une Labiée); pour la seconde, feuille de Fougère, rameaux longs, capitules en boule; pour la troisième, feuille de Coriandre, fleurs roses — accompagnés d'indications secondaires : habitat, couleur de la graine, etc., ne nous permettent pas une détermination. Mais sans doute cette description suffisait-elle à identifier une espèce parmi les simples qu'on avait appris, par tradition, à recueillir pour les utiliser dans un but médical. Or, outre les plantes cultivées, les drogues exotiques et les animaux, il n'y a guère plus de 200 simples dans l'énumération de Dioscoride.

Un peu après lui, Pline joue un rôle important dans la question des *Sideritis* et montre que l'emploi du mot s'étend. Au livre 25, chapitre 19, suivant sa méthode de compilateur, il énumère quatre et peut-être cinq *Sideritis* parmi lesquels les trois de Dioscoride. Mais de plus, au livre 22 qui traite des mérites des herbes et des graines, à propos d'une *helxine*, il indique qu'elle porte aussi les noms de *sideritis* et de *parthenium*. A part l'introduction de ces noms, il reproduit presque textuellement l'article de Dioscoride, dont il n'a jamais cité le nom. La traduction latine de Matthiole correspond avec 65 mots à un texte de Pline de 52 mots; parmi eux, 28 sont identiques ou équivalents; copiant trop exactement, il oublie de montrer pourquoi cette *helxine* est une *Sideritis*. Au chapitre suivant, une description de plante différente correspond encore à un *perdicium*, *parthenium* ou *sideritis*. « Mais elle a des vertus toutes spéciales pour les plaies, les fractures, les chutes... » et Pline conte l'histoire de cet esclave de Périclès, tombé du toit d'un temple en construction et « guéri par cette plante que Minerve indiqua à Périclès dans un songe ».

En trois endroits du livre 26, chapitre 12, 59 et 69, il est encore question de l'emploi de *Sideritis* dans les scrofules, les tumeurs, les varices. Mais c'est surtout l'effet vulnéraire qui est frappant (83) : « La *Sideritis* a tant de puissance qu'attachée à la blessure même récente d'un gladiateur, elle ferme le passage au sang ». Et l'on comprend pourquoi l'histoire veut que les gladiateurs aient porté dans une amulette une petite feuille de *Sideritis*.

Mais chez Pline non plus, toutes les plantes à pouvoir de *Sideritis* ne sont pas appelées de ce nom. Ne sont pas dits *sideritis* : l'*heracleon siderion* qui « guérit très sûrement toutes les blessures faites par le fer », l'*ischæmon* qui « arrête le sang non seulement d'un vaisseau ouvert, mais même d'un vaisseau tranché ». La définition médicale du mot est donc précise; son emploi laisse à désirer.

Tandis que Dioscoride a vu les plantes et désigne scientifiquement d'un nom chaque espèce, Pline dit le plus souvent *Sideritis* sans précision, car il est également intéressé par la Fable (rôle d'Hercule, du Centaure Chiron et d'Achille dans la découverte des *Sideritis*), par la magie (contre

la scrofule, les feuilles de *Sideritis* doivent être arrachées de la main gauche, avec un clou) et par le désir d'une compilation complète, sans contrôle d'ailleurs.

Au total les quatre *Sideritis* ou *Achillea sideritis* de Dioscoride, plus son *Helxine* reconnaissable pour une des *Sideritis* de Pline, semblent être un *Stachys* (Labiées), le *Poterium sanguisorba* (Rosacées), le *Geranium Robertianum* (Géraniacées), l'*Achillea Millefolium* (Composées) et la *Parietaria officinalis* (Urticacées). Le genre médical *Sideritis* appartient donc alors à cinq de nos familles éparpillées dans la classification des Dicotylédones.

La médecine des derniers siècles de l'Antiquité a naturellement conservé et utilisé le terme de *Sideritis*, mais parmi ses représentants, aucun, pas même Galien, n'a été aussi scientifique que Dioscoride et chez tous le sens du mot botanique *Sideritis* est demeuré vague. Quand, au début du IIe siècle, Arétée dans un traité en langue ionienne écrit (135.3) καὶ ἡ σιδηρῖτις ἄπονος, « la *Sideritis* aussi calme la souffrance », quand Cælius Aurelianus, beaucoup plus tard sans doute, dans son *De morbis chronicis*, « Des maladies chroniques », chapitre 13, sur le traitement des cardiaques, fait appel à l'*herba sideritis*, nous ne savons de laquelle des plantes définies par Dioscoride il s'agit. De même, Galien parle au moins deux fois de *Sideritis* dans son traité *De simplicium medicamentorum facultatibus*, « Des facultés des simples médicamenteuses »; au livre 6 il précise qu'il s'agit de celle qu'on a nommée des noms d'*helxine, perdicium, parthenium, sideritis* (Pline, 1,22, 43) auxquels Galien ajoute *heraclea* qui doit pourtant désigner une autre plante. Au livre 8, il s'agit simplement de *sideritis*. Et d'ailleurs l'intérêt de ces simples s'est déplacé vers d'autres effets : on ne parle plus guère de l'action sur les plaies, comme si l'on n'avait pu vérifier expérimentalement l'extraordinaire pouvoir annoncé surtout par Pline. C'est donc seulement par la tradition des herboristes que va pouvoir se conserver la connaissance précise des simples. Mais on sait que la Renaissance s'efforcera de faire revivre la science antique. La question des *Sideritis* va prendre un aspect nouveau.

(*) Séance du 8 octobre 1962.
(1) TOURNEFORT, J. P. DE, *Éléments de Botanique*, 1964.
(2) CHANTRAINE, P., *La formation des noms en grec ancien*, p. 340.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 24, rue Lhomond, Paris.*)

LOGIQUE MATHÉMATIQUE — *Sur les applications de la logique polyvalente à la construction des machines Turing.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

En 1936 Turing a défini ([1]) les nombres calculables en fonction de machines. Ce travail a abouti à la construction du calculateur numérique moderne; cependant, autant que le sache l'auteur, les véritables machines Turing n'ont jamais été construites. L'objet de cette Note est de développer une méthode pour construire ces machines en se servant d'éléments de décision logiques.

Ainsi que Turing l'a fait observer ([2]), on peut représenter le fonctionnement d'une machine au moyen d'un nombre fini de lignes ayant les formes

$$q_i S_j S_k N q_l, \quad q_i S_j S_k R q_l, \quad q_i S_j S_k L q_l.$$

Puisque le nombre des configurations m et des symboles est fini on peut représenter la configuration m et le symbole scruté au moyen de variables p, q respectivement d'une logique polyvalente; on pourra alors construire un tableau de valeurs pour un foncteur binaire $\bigcirc$ tel que la valeur de $p\bigcirc q$ corresponde à la configuration m finale de la machine.

Considérons, à titre d'exemple, la machine ([3]) qui compute la suite ([4]) 0001011011 1.... Si l'on impose la restriction indiquée plus haut à la forme des lignes qui représentent le fonctionnement de la machine, on obtient 23 lignes comme suit; le symbole ([5]) A dénote le fait que le caractère du symbole scruté n'a aucune importance et les symboles S_3, S_4 dénotent 0, x respectivement :

$$q_1 AS_3 R q_2, \quad q_2 AS_2 R q_3, \quad q_3 AAR q_4, \quad q_4 AS_2 L q_5, \quad q_5 AAL q_6, \quad q_6 S_1 S_1 R q_7,$$
$$q_6 S_2 S_2 N q_{10}, \quad q_7 AS_4 L q_8, \quad q_8 AAL q_9, \quad q_9 AAL q_6, \quad q_{10} S_2 S_2 R q_{11}, \quad q_{10} S_1 S_1 R q_{11},$$
$$q_{10} S_0 S_1 L q_{12}, \quad q_{11} AAR q_{10}, \quad q_{12} S_4 S_0 R q_{10}, \quad q_{12} S_3 S_3 R q_{14}, \quad q_{12} S_0 S_0 L q_{13}, \quad q_{13} AAL q_{12},$$
$$q_{14} S_1 S_1 R q_{15}, \quad q_{14} S_2 S_2 R q_{15}, \quad q_{14} S_0 S_2 L q_{16}, \quad q_{15} AAR q_{14}, \quad q_{16} AAL q_6.$$

Supposons que la valeur de q soit 1 si le symbole scruté ([6]) est S_1 ou S_4, 2 si ce symbole est S_2 ou S_3 et 3 si ce symbole est S_0. Supposons en outre que p et $p\bigcirc q$ prennent la valeur i si la configuration m correspondante est q_i ($i = 1, \ldots, 16$). Alors le tableau de valeurs pour $p\bigcirc q$ sera tel qu'on le montre ci-dessous. (Dans le cas où la valeur de q est au-dessus de 3, celle de $p\bigcirc q$ est indéterminée, puisque de tels cas ne se présentent pas dans la pratique.)

$p\bigcirc q$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16 p
1.....	2	3	4	5	6	7	8	9	6	11	10	10	12	15	14	6
2.....	2	3	4	5	6	10	8	9	6	11	10	14	12	15	14	6
3.....	2	3	4	5	6	VQ ([7])	8	9	6	12	10	13	12	16	14	6
q																

Représentons (8) les valeurs 1, ..., 16 de p par des choix de valeurs T, T, T, T; T, T, T, F;...; F, F, F, F respectivement pour les variables propositionnelles bivalentes p_1, p_2, p_3, p_4 respectivement; représentons également les valeurs 1, 2, 3 de q par les valeurs T, T; T, F; F, T respectivement pour les variables propositionnelles bivalentes q_1, q_2 respectivement. Nous avons donc

$$(p \bigcirc q)_1 = [p_2 \vee p_4 \vee (p_3 \,\&\, q_2),\ p_1,\ (p_2 \equiv p_3) \,\&\, (p_2 \equiv p_4)],$$

$$(p \bigcirc q)_2 = [\ p_2 \equiv p_3 \vee p_4,\ p_1,\ [p_3 \not\equiv p_4,\ p_2,\ p_3 \,\&\, p_4]] \vee ((p_1 \not\equiv p_2) \,\&\, (p_1 \equiv p_3) \,\&\, (q_1 \,\&\, q_2 \equiv p_2 \not\supset p_4),$$

$$(p \bigcirc q)_3 = [(p_3 \equiv p_4) \vee (p_3 \not\supset p_2 \vee q_2),\ p_1,\ p_3 \supset p_2 \,\&\, p_4],$$

$$(p \bigcirc q)_4 = [p_3 \supset p_2 \vee q_2,\ p_1,\ [p_3 \equiv q_1,\ p_2,\ p_3 \,\&\, q_1]] \not\supset p_4.$$

Nous pouvons construire, de façon semblable, le tableau de valeurs pour le foncteur □ qui correspond au symbole imprimé par la machine.

$p \square q$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16 p
1.....	2	2	1	2	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1
2.....	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3.....	2	2	3	2	3	VQ (7)	1	3	3	1	3	3	3	2	3	3
q																

et nous avons

$$(p \square q)_1 = [(p_2 \not\supset p_1 \vee p_3 \vee p_4)/q_2,\ q_1,\ [(p_4 \supset p_3) \equiv p_2,\ p_1,\ p_3 \not\supset p_4]],$$

$$(p \square q)_2 = [(p_1 \text{ et } p_2 \supset (p_4 \not\supset p_3)) \,\&\, ((p_3 \not\supset p_1 \vee p_2 \vee p_4) \supset q),\ q_2,\ p_1 \,\&\, p_4 \,\&\, (p_2 \downarrow p_3)].$$

Si $p \oplus q$ prend la valeur 1, 2, ou 3, selon que le quatrième symbole de la ligne correspondante est N, R ou L, le tableau de valeurs sera le suivant :

$p \oplus q$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16 p
1.....	2	2	2	3	3	2	3	3	3	2	2	2	3	2	2	3
2.....	2	2	2	3	3	1	3	3	3	2	2	2	3	2	2	3
3.....	2	2	2	3	3	VQ (7)	3	3	3	3	2	3	3	3	2	3
q																

Nous aurons donc

$$(p \oplus q)_1 = [[p_3 \vee p_4,\ p_2,\ p_3 \not\supset p_4],\ p_1,\ [[p_3/p_4,\ p_2,\ p_3 \not\equiv p_4],\ q_1,\ p_4 \not\supset p_3]],$$

$$(p \oplus q)_2 = [[p_4 \not\supset p_2,\ p_1,\ q_1 \supset p_4],\ p_3,\ [p_2/p_4,\ p_1,\ p_4 \downarrow p_2 \,\&\, q_1]] \vee (p_1 \,\&\, p_3 \not\supset p_2 \vee p_4 \vee q_2).$$

Donc si, dans la $i^{\text{ième}}$ configuration complète, la configuration m est représentée par P_i, le symbole scruté par Q_i, le symbole qui se trouve à j carrés du symbole scruté et à droite de celui-ci par R_{ij} ($j = 1, 2, \ldots$) et

le symbole qui se trouve à j carrés du symbole scruté et à gauche de celui-ci par L_{ij}, nous aurons (9), pour tout nombre positif i :

$$P_i = P_{i-1} \bigcirc Q_{i-1},$$
$$Q_i = [P_{i-1} \oplus Q_{i-1},\ P_{i-1} \square Q_{i-1},\ R_{i1},\ L_{i1},\ P_{i-1} \oplus Q_{i-1}],$$
$$R_{ij} = [P_{i-1} \oplus Q_{i-1},\ R_{i-1,j},\ R_{i-1,j+1},\ R_{i-1,j-1},\ P_{i-1} \oplus Q_{i-1}] \quad (j = 2, 3, \ldots),$$
$$R_{i1} = [P_{i-1} \oplus Q_{i-1},\ R_{i-1,1}\ R_{i-1,2},\ P_{i-1} \square Q_{i-1},\ P_{i-1} \oplus Q_{i-1}].$$

On obtient de façon semblable les formules L_{ij} ($j = 1, 2, \ldots$). Il s'ensuit qu'on peut construire la machine en utilisant un dispositif de rétroaction approprié.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) *Proc. London Math. Soc.*, 2e série, 42, 1937, p. 230.

(2) *Loc. cit.*, p. 241. Une autre méthode serait de se servir de quadruples. Cf. *J. Symbol. Log.*, 12, 1947, p. 1. On peut, dans ce cas, bien entendu, faire une application semblable de la logique polyvalente. Foxley a proposé une troisième méthode qu'il espère étudier prochainement : ce serait d'associer une seule variable propositionnelle polyvalente aux troisième et quatrième symboles de chaque quintuple.

(3) *Loc. cit.*, p. 234.

(4) Nous avons omis le premier des deux symboles « 0 », puisqu'on n'en a pas besoin dans ce cas.

(5) Deux A consécutifs dénotent le fait que le symbole scruté et le symbole imprimé sont identiques. Nous échangerons les rôles des symboles S_1 et S_2 employés par Turing.

(6) Puisqu'on n'imprime les chiffres que sur des carrés alternants, il n'y a pas d'équivoque possible.

(7) Valeur quelconque.

(8) Cf. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 54, 1938, p. 307.

(9) Le symbole [, , , ,] représente le foncteur trivalent de disjonction conditionnée. Cf. *Math. Ann.*, 123, 1951, p. 76.

ALGÈBRE. — *A propos du problème de Landau-Montel.*
Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

1. Signalons, en premier lieu, un résultat qui nous sera utile. On sait que si $f(x)$ est un polynome de degré n, de zéros $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$, on a

$$(1) \qquad D_n(x) = \begin{vmatrix} \lambda_1 & x & x & \ldots & x \\ x & \lambda_2 & x & \ldots & x \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x & x & x & \ldots & \lambda_n \end{vmatrix} = (-1)^n[f(x) - xf'(x)],$$

le déterminant $D_n(x)$ étant de degré n.

2. Considérons maintenant le polynome de degré n :

$$f(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \ldots + a_{n-1} x + a_n,$$

dont nous représenterons les zéros par $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$. Nous supposons les coefficients $a_0, a_1, \ldots, a_{n-2}, a_n$, *fixés* et le coefficient a_{n-1} *variable*. On sait que, dans ces conditions, quelle que soit la valeur attribuée à a_{n-1}, le polynome $f(x)$ admet un zéro privilégié, borné, en module, par un nombre indépendant de a_{n-1}. Nous nous proposons de donner la valeur d'une borne du module de ce zéro.

Formons le polynome

$$h(x) = f(x) - xf'(x)$$

qui s'écrit

$$h(x) = -a_0(n-1)x^n - \ldots - 2a_{n-3}x^3 - a_{n-2}x^2 + a_n.$$

On notera que le coefficient a_{n-1} ne figure pas dans $h(x)$.

La relation (1) permet d'écrire

$$h(x) = (-1)^n D_n(x) = (-1)^n \begin{vmatrix} \lambda_1 & x & x & \ldots & x \\ x & \lambda_2 & x & \ldots & x \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x & x & x & \ldots & \lambda_n \end{vmatrix}.$$

D'après un théorème de M. Hadamard ([1]), $D_n(x)$ ne peut être nul que si x satisfait à l'une au moins des relations

$$(2) \qquad |\lambda_i| \leq (n-1)|x| \qquad (i = 1, 2, \ldots, n).$$

Soit alors μ le module maximal des zéros de $h(x)$, *qui est indépendant de a_{n-1}*. Il résulte de (2) que le zéro privilégié, borné, de $f(x)$ admet, en module, la borne supérieure.

$$(n-1)\mu$$

qui est une constante absolue relativement à a_{n-1}.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

([1]) *Voir*, par exemple, M. Parodi, *La localisation des valeurs caractéristiques des matrices et ses applications*, Gauthier-Villars, Paris, 1959.

THÉORIE DES GROUPES. — *Structure des demi-groupes dont le treillis des sous-demi-groupes satisfait aux conditions* $\overline{C}_2$, C_2, $\overline{C}_1$ *ou* C_1, *à la semi-modularité affaiblie ou à la modularité affaiblie* [1]. Note (*) de M. **Michel Égo**, présentée par M. Jean Leray.

Nous résumons ici les résultats que nous avons obtenus sur la structure des demi-groupes D tels que le treillis T (D) de leurs sous-demi-groupes satisfasse aux conditions $\overline{C}_2$, C_2, $\overline{C}_1$ ou C_1, à la semi-modularité affaiblie ou à la modularité affaiblie [2]. Ces résultats généralisent ceux obtenus dans le cas où T (D) est distributif [3], modulaire ou semi-modulaire [4].

Théorème 1. — *Si* T (D) *satisfait à la condition* $\overline{C}_2$:

1° D *est périodique;*

2° *La période de tout sous-demi-groupe cyclique commence à un rang inférieur ou égal à* 5.

Théorème 2. — *Si* T (D) *satisfait à la condition* $\overline{C}_2$, *l'ensemble* I *des idempotents de* D *est stable.*

Or si J est un demi-groupe idempotent arbitraire [5], il existe un demi-treillis Σ et une famille de sous-demi-groupes rectangulaires disjoints de J indexés par Σ : $\{ R_\gamma ; \gamma \in \Sigma \}$ tels que $J = \bigcup_{\gamma \in \Sigma} R_\gamma$ et $R_\gamma R_\delta \subseteq R_{\gamma\delta}$ pour tout couple γ, δ d'éléments de Σ. Nous avons alors :

Théorème 3. — *Si* T (D) *satisfait à la condition* C_2, *pour tout couple e et f d'éléments de* I, *le produit ef est égal à e ou à f.*

Ce théorème s'énonce en utilisant la décomposition de D. Mac Lean [5] cité plus haut :

Si T (D) *satisfait à la condition* C_2, Σ *est une chaîne, les* R_γ *sont des antisemigroupes et si* γ *est différent de* δ *avec par exemple* $\gamma\delta = \delta\gamma = \gamma$, $\forall e \in R_\gamma$, $\forall f \in R_\delta$ *on a* $ef = fe = e$.

Théorème 4. — *Si* T (D) *satisfait à la condition* $\overline{C}_2$, Σ *est une réunion de chaînes* C^λ, $\lambda \in \Lambda$, *ayant le même élément minimal* o *et n'ayant pas d'autre élément commun. Posant* $C'^\lambda = C^\lambda - \{ o \}$ *les sous-ensembles* $K^\lambda = \bigcup_{\gamma \in C'^\lambda} R_\gamma$ *sont du type rencontré au théorème* 3. R_0 *que nous noterons* R *est en tant que demi-groupe rectangulaire, produit direct d'un antisemigroupe à droite* N *par un antisemigroupe à gauche* L. *Les* K^λ *sont de trois types, les deux premiers se composant au plus d'un élément chacun,* K^1 *et* K^2 :

a. à K^1 *est associé un élément particulier* n_1 *de* N *tel que* $\forall e \in K^1$ *et* $\forall (n, l) \in N \times L = R$, *on a* $e(n, l) = (n_1, l)$ *et* $(n, l) e = (n, l)$;

b. à K^2 *est associé un élément particulier* l_2 *de* L *tel que* $\forall f \in K^2$, *on a* $f(n, l) = (n, l)$ *et* $(n, l) f = (n, l_2)$;

c. à tout $K^{\lambda'}$ *pour* $\lambda' \in \Lambda' = \Lambda - \{1, 2\}$ *est associé un élément particulier* $(n_{\lambda'}, l_{\lambda'})$ *de* R *tel que* $\forall g \in K^{\lambda'}$, *on a* $g(n, l) = (n_{\lambda'}, l)$ *et* $(n, l)\, g = (n, l_{\lambda'})$.

Enfin on a $ef = fe = (n_1, l_2)$, $eg = (n_1, l_{\lambda'})$, $ge = (n_{\lambda'}, l_{\lambda'})$, $fg = (n_{\lambda'}, l_{\lambda'})$, $gf = (n_{\lambda'}, l_2)$ *et* $\forall h \in K^{\mu'}$ *avec* $\mu' \in \Lambda'$ *et* $\mu' \neq \lambda'$

$$gh = (n_{\lambda'}, l_{\lambda'})(n_{\mu'}, l_{\mu'}) = (n_{\lambda'}, l_{\mu'}).$$

Théorème 5. — *Si* T (D) *est modulaire affaibli,* I *a la structure indiquée au théorème* 4 *modifiée par l'une ou l'autre des restrictions suivantes :*

soit 1° R *est un anti semi groupe;*

soit 2° $K^1 = K^2 = \emptyset$.

Revenant au cas général nous introduisons la décomposition de D en fuseaux ([4]), nous notons F_e le fuseau contenant l'idempotent e, Γ_e le groupe maximal d'élément unité e et $[a]$ la période de (a).

Remarquant ensuite ([6]) que si D est un demi-groupe arbitraire contenant un sous-demi-groupe R qui soit rectangulaire, les groupes maximaux de D relatifs aux idempotents de R sont tous isomorphes et leur réunion est un sous-demi-groupe de D isomorphe au produit direct de l'un de ces groupes par le demi-groupe rectangulaire R, nous avons alors successivement :

Théorème 6. — *Si e et f sont deux idempotents distincts de* D *tels que* $\{e, f\}$ *soit un anti-semi-groupe avec par exemple* $ef = e$, $fe = f$ ([7]) *et si* T (D) *satisfait à la condition* $\overline{C}_2$, *alors* $\forall a \in F_e$, *on a* $af = ae$.

Théorème 7. — *Si e est élément de* R_γ, *f élément de* R_δ *avec* $\gamma < \delta$ *et si* T (D) *satisfait à la condition* $\overline{C}_2$, *alors* $\forall a \in F_e$ *et* $\forall b \in F_f$ *ab et ba sont éléments de* $(a) \vee (fef)$.

$(a) \vee (fef)$ est, compte tenu du théorème 6, égal à $(a) \cup \{[a] \vee (fef)\}$ et $[a] \vee (fef)$ est isomorphe au produit direct $[a] \times \{(e) \vee (fef)\}$.

Théorème 8. — *Si e est élément de* K^λ, *f élément de* K^μ *avec* $\lambda \neq \mu$ *et si* T (D) *satisfait à la condition* $\overline{C}_2$, *alors* $\forall a \in F_e$, *on a* $af = ef$ *et* $fa = fe$.

Théorème 9. — *Si l'on a, soit* $(e) \vee (f)$ *rectangulaire, soit e élément de* K^λ, *f élément de* K^μ *avec* $\lambda \neq \mu$, *et si* T (D) *satisfait à la condition* $\overline{C}_2$, *alors* $\forall a \in F_e$ *et* $\forall b \in F_f$, *on a* $ab \in \{[a] \vee [b]\} \cup (a) \cup (b)$.

$[a] \vee [b]$ est dans le premier cas isomorphe au produit direct d'un certain sous-demi-groupe de Γ_e par le demi-groupe rectangulaire $(e) \vee (f)$ et dans le second égal à $[a] \cup [b] \cup \{ef, fe, efe, fef\}$.

De ces quatre théorèmes résulte que $\forall e$ et f éléments de I, $\forall a \in F_e$ et $\forall b \in F_f$, ef est un élément de I et ab un élément de F_{ef}, ce qui s'énonce en utilisant le langage de A. H. Clifford ([8]) : D est bande sur I de ses fuseaux.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

([1]) Nous renvoyons pour les définitions de la modularité affaiblie et des conditions C_1 et C_2 à M.-L. Dubreil-Jacotin, L. Lesieur et R. Croisot, *Cahiers Scientifiques*, 21, Gauthier-Villars, Paris, 1953, et pour la définition de la semi-modularité affaiblie aux

Comptes rendus, 254, 1962, p. 1723. Un treillis $\mathfrak{T}$ satisfait à la condition $\overline{C}_1$ (resp. à la condition $\overline{C}_2$) s'il possède un élément nul, o, et si les relations $x \wedge y \neq o$ et $y \succ x \wedge y$ (resp. et si les relations $x \wedge y \neq o$, $x \succ x \wedge y$ et $y \succ x \wedge y$) impliquent $x \vee y \succ x$.

(2) L'étude complète paraîtra au *Bulletin de la Société mathématique de France*.

(3) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2490.

(4) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1723.

(5) *Voir* D. Mac Lean, *Amer. Math. Monthly*, 61, 1954, p. 110-113.

(6) *Voir* D. D. Miller et A. H. Clifford, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 83, 1956, p. 270-280.

(7) On déduira aisément les conditions correspondant au cas $ef = f$, $fe = e$.

(8) *Voir* A. H. Clifford, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 5, 1954, p. 499-504.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Les précomplexes semi-simpliciaux.* Note (*) de M. **Michel André**, présentée par M. Jean Leray.

La notion de précomplexe semi-simplicial (d'ensembles) généralise la notion de complexe semi-simplicial (d'ensembles). Il est possible de faire correspondre à chaque précomplexe, un complexe. Dans le cas d'un complexe, on retrouve le même complexe.

Définition. — Un précomplexe semi-simplicial (d'ensembles) est un triplet (K, F, D), où K est une suite d'ensembles K_n (pour n entier $\geqq 0$), où F est une suite d'ensembles F_n (pour n entier > 0), sous-ensemble de

$$K_n \times \underbrace{K_{n-1} \times \ldots \times K_{n-1}}_{(n+1)\text{ fois}}$$

et où D est une suite d'ensembles D_n(pour n entier $\geqq 0$), sous-ensemble de

$$K_n \times \underbrace{K_{n-1} \times \ldots \times K_{n+1}}_{(n+1)\text{ fois}}.$$

Un morphisme d'un précomplexe (K, F, D) dans un précomplexe (K′, F′, D′) est une suite f d'applications d'ensembles f_n de K_n dans K'_n avec les propriétés suivantes : l'application $f_n \times f_{n-1} \times \ldots \times f_{n-1}$ envoie F_n dans F'_n (pour n entier > 0) et l'application $f_n \times f_{n+1} \times \ldots \times f_{n+1}$ envoie D_n dans D'_n (pour n entier $\geqq 0$).

Exemple. — A chaque complexe semi-simplicial (d'ensembles) correspond d'une manière naturelle un précomplexe semi-simplicial (d'ensembles). Soit X un complexe semi-simplicial d'ensembles; appelons X_n l'ensemble des n-simplexes (pour n entier $\geqq 0$), puis F_i^n la $i^{\text{ième}}$ face en dimension n (pour n entier > 0 et pour i entier compris entre 0 et n) et enfin D_i^n la $i^{\text{ième}}$ dégénérescence en dimension n (pour n entier $\geqq 0$ et pour i entier compris entre 0 et n). Au complexe X correspond le précomplexe (K, F, D) suivant : l'ensemble K_n est égal à l'ensemble X_n (pour n entier $\geqq 0$), puis l'ensemble F_n est égal au-sous-ensemble des éléments de la forme $x \times F_0^n x \times \ldots \times F_n^n x$, où x est un n-simplexe (pour n entier > 0) et enfin l'ensemble D_n est égal au sous-ensemble des éléments de la forme $x \times D_0^n x \times \ldots \times D_n^n x$, où x est un n-simplexe (pour n entier $\geqq 0$).

Dorénavant la catégorie des complexes semi-simpliciaux $\mathcal{C}$ peut être identifiée à une sous-catégorie de la catégorie des précomplexes semi-simpliciaux $\mathfrak{P}$.

Le foncteur Γ. — La catégorie $\mathfrak{S}$ est la catégorie dont les objets sont les intervalles d'entiers $[0, n]$ (pour $n \geqq 0$) et dont les morphismes sont les applications croissantes entre de tels intervalles. Il est bien connu, que le foncteur Hom de la catégorie $\mathfrak{S}$ permet de définir un foncteur covariant Γ de la catégorie $\mathfrak{S}$ dans la catégorie des complexes semi-

simpliciaux d'ensembles, donc dans la catégorie des précomplexes semi-simpliciaux d'ensembles.

Le foncteur fondamental. — Il est possible de construire un foncteur covariant Δ de $\mathfrak{T}$ dans $\mathcal{C}$, dont la restriction à la sous-catégorie $\mathcal{C}$ de $\mathfrak{T}$ soit égale au foncteur identité de $\mathcal{C}$ dans $\mathcal{C}$. Utilisons pour y parvenir le foncteur Hom de la catégorie $\mathfrak{T}$ et le foncteur Γ défini ci-dessus. Le foncteur Hom $(\Gamma., .)$ est un foncteur contravariant de $\mathfrak{S}$ et covariant de $\mathfrak{T}$ dans la catégorie des ensembles. Il en découle, d'une manière connue, un foncteur covariant de $\mathfrak{T}$ dans $\mathcal{C}$, qui est le foncteur Δ recherché.

Applications. — Les applications sont de deux espèces. Les applications du premier type sont obtenues par restriction du foncteur Δ à une sous-catégorie de la catégorie $\mathfrak{T}$: construction de complexes semi-simpliciaux avec peu de simplexes, construction fonctorielle des complexes d'Eilenberg-Maclane (*voir* le dernier paragraphe).

Les applications du deuxième type sont obtenues par transformation à l'aide du foncteur Δ d'un foncteur à valeurs dans la catégorie $\mathfrak{T}$ en un foncteur à valeurs dans la catégorie $\mathcal{C}$: généralisation de la théorie de l'homotopie à l'aide de constructions standard (*voir* prochain article).

Voici pour terminer un exemple concret. Soit G un complexe de chaînes de groupes abéliens :

$$\ldots \to G_{n+1} \xrightarrow{d_{n+1}} G_n \to \ldots G_1 \xrightarrow{d_1} G_0.$$

Faisons-lui correspondre le précomplexe semi-simplicial (K, F, D), où l'ensemble K_n est égal à l'ensemble G_n (pour n entier $\geqq 0$), où l'ensemble F_n est égal au sous-ensemble des éléments de la forme $a \times b_0 \times b_1 \times \ldots \times b_n$ de $G_n \times G_{n-1} \times \ldots \times G_{n-1}$ pour lesquels $d_n a$ et $\sum_0^n (-1)^i b_i$ sont égaux (pour n entier > 0) et où l'ensemble D_n est égal au sous-ensemble des éléments de la forme $a \times 0 \times \ldots \times 0$ de $G_n \times G_{n+1} \times \ldots \times G_{n+1}$ (pour n entier $\geqq 0$). Cette construction définit un foncteur Λ de la catégorie des complexes de chaînes de groupes abéliens dans la catégorie des précomplexes semi-simpliciaux. Il est clair que le foncteur $\Delta.\Lambda$ est le foncteur inverse du foncteur « complexe normal » dans l'équivalence de Dold-Kan [1].

(*) Séance du 8 octobre 1962.

[1] A. Dold, *Les foncteurs dérivés d'un foncteur non additif* (*Séminaire Bourbaki*, décembre 1958).

(*Institut Battelle, 7, route de Drize, Carouge-Genève.*)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Indicatrices des fonctionnelles analytiques et inversion de la transformée de Fourier-Borel par la transformation de Laplace.* Note (*) de M. **André Martineau**, présentée par M. Paul Montel.

Une généralisation naturelle de la notion d'indicatrice pour une fonctionnelle analytique linéaire portable par un compact K de $\mathbf{C}^n$ est la réalisation par un cocycle spécial d'une classe de cohomologie définie sur $\complement K$ à valeurs dans le faisceau des germes de fonctions holomorphes. La transformation de Laplace permet de construire explicitement ce cocycle à partir de la transformée de Fourier-Borel de la fonctionnelle lorsque le porteur est convexe, généralisant les résultats classiques de Borel-Pólya.

1. *Notations et définitions.* — Nous adoptons les notations et la terminologie de la Note ([1 b]).

2. *Notion générale d'indicatrice.* — Ω^h désignant le faisceau des germes de formes différentielles holomorphes de degré h sur V, une variétéc omplexe de Stein et K, un compact de V tel que $H^j(K; \Omega^0) = 0$ pour tout $j \geqq 1$, on a la

Proposition 1. — $H'(K)$ *est naturellement isomorphe à* $H^{n-1}(\complement K; \Omega^n)$.

Démonstration. — *Cf.* ([3]), p. 214-209.

L'accouplement entre $H(K)$ et $H^{n-1}(\complement K; \Omega^n)$ peut être décrit concrètement de diverses façons.

La construction a été faite dans ([3]) pour le cas fournissant la réponse à une question de ([1]).

Définition. — *On désigne par indicatrice générale de* $T \in H'(K)$ *relativement à* V, *l'élément de* $H^{n-1}(\complement K; \Omega^n)$ *qui lui correspond dans la proposition précédente.*

3. *Le cas de* $\mathbf{C}^n$. — Soit $K = \{x \mid |R_i(x)| < 1\ \forall i\}$ où les R_i sont des fractions rationnelles; $i \in I$ un ensemble d'indices. On considère le recouvrement de $\complement K$ défini par les ω_i :

$$\omega_i = \{y \mid |R_i(y)| > 1\}, \qquad \omega_{i_0 \ldots i_{n-1}} = \omega_{i_0} \cap \omega_{i_1} \ldots \cap \omega_{i_{n-1}}.$$

On dit que $\varphi_{i_0 \ldots i_{n-1}}$ holomorphe dans $\omega_{i_0 \ldots i_{n-1}}$ est nulle à l'infini si

$$\varphi_{i_0 \ldots i_{n-1}}(z) = o(|z|^{-1}) \qquad \text{pour} \quad z \to +\infty.$$

Théorème 1. — $H^{n-1}(\complement K; \Omega^0)$ *est naturellement isomorphe à l'espace des* $(n-1)$ *cocycles du recouvrement de* $\complement K$ *par les* ω_i, *à valeurs dans* Ω^0, *nuls à l'infini.*

Démonstration. — (i) A l'aide d'une intégrale de Cauchy-Weil on montrera le

LEMME 1. — *Si un* $(n-1)$ *cocycle* ξ *du recouvrement de* $\complement K$ *par les* ω_i *à valeurs dans* Ω^0 *est nul à l'infini, et si* $\xi = \partial\eta$ *alors* $\xi \equiv 0$.

(ii) Si $dz_1 \wedge \ldots \wedge dz_n$ est une n-forme holomorphe constante qui identifie Ω^0 à Ω^n, soit $T \in H'(K)$ et ξ, son indicatrice générale dans $H^{n-1}\left(\complement K; \Omega^0\right)$: il faut montrer l'existence d'un cocycle du type indiqué dans la classe de ξ. Soit μ une mesure représentant T dans l'intérieur du fermé

$$\Omega_{i_0\ldots i_{n-1}} = \complement \omega_{i_0} \cap \complement \omega_{i_1} \cap \ldots \cap \complement \omega_{i_{n-1}}$$

et $N_{i_0\ldots i_{n-1}}(x, y)$ le noyau relatif à ce polyèdre et au système de fonctions $R_{i_0} \ldots R_{i_{n-1}}$; la solution du problème est

$$\varphi_{i_0\ldots i_{n-1}}(x) = \int_{\Omega_{i_0\ldots i_{n-1}}} N_{i_0\ldots i_{n-1}}(x, y)\, d\mu(y).$$

(iii) L'identité des topologies résultera du théorème du graphe fermé. Un ouvert Ω_j est monotonement rationnellement convexe s'il est la réunion d'une suite croissante d'ouverts $\omega_{n(j)}$. Grâce au

LEMME 2. — *Si une fonction* $f(x)$ *est holomorphe dans l'ouvert* ω *de* $\mathbf{C}^n$ *défini par les* $(n-1)$ *inégalités* $|X_1(x)| < 1, \ldots, |X_{n-1}(x)| < 1$ *où* X_i *est méromorphe et si* f *est nulle à l'infini, alors* $f \equiv 0$.

On a le

COROLLAIRE 1. — *Si* $\complement K$ *est recouvert par une famille* Ω_i *d'ouverts monotonement rationnellement convexes,* $H^{n-1}\left(\complement K; \Omega^0\right)$ *est isormorphe à l'espace des* $(n-1)$ *cocycles du recouvrement des* Ω_i *et nuls à l'infini* [*cf.* ([2]), p. 203].

Démonstration. — On déduit du lemme que si $\omega_{i_h} \subset \omega_{j_h}$ pour tout h, $h = 0, \ldots, n-1$, si $\varphi_{i_0\ldots i_{n-1}}$ et $\varphi_{j_0\ldots j_{n-1}}$ sont les composantes d'un cocycle du recouvrement de $\complement K$ par les ω_k nul à l'infini alors $\varphi_{j_0\ldots j_{n-1}}$ est un prolongement analytique de $\varphi_{i_0\ldots i_{n-1}}$.

Par définition, si $\mathfrak{U}$ est un recouvrement de $\complement K$ par des ouverts monotonement rationnellement convexes, l'indicatrice de T relativement à $\mathfrak{U}$ est le $(n-1)$ cocycle de $\mathfrak{U}$ à valeurs dans Ω^0 nul à l'infini qui lui est associé.

Un demi-espace P est défini par une inégalité $|R_p(x)| > 1$, R_p étant une fraction rationnelle, d'où

COROLLAIRE 2. — *Soit* K *un convexe compact, et* (ω_i) *le recouvrement de* $\complement K$ *par les demi-espaces ouverts qu'il contient.* $H^{n-1}\left(\complement K, \Omega^0\right)$ *est canoni-*

quement isomorphe à l'espace des cocycles du recouvrement de $\complement K$ *par ces demi-espaces, à valeurs dans* Ω^0, *nuls à l'infini.*

4. *Transformée de Laplace.* — Soit F une fonction entière de type exponentiel définie sur E' dual de E = V espace vectoriel complexe de $\mathbf{C}$-dimension n; on pose

$$\Lambda_F(u) = \overline{\lim_{r \to +\infty}}\, r^{-1} \log |F(r, u)| \quad \text{et} \quad \bar{\Lambda}_F(u) = \inf_{\mathcal{V} \ni u} \sup_{v \in \mathcal{V}} \Lambda_F(v),$$

$\mathcal{V}$ parcourant la famille des voisinages de u; par ([4a]), $\Lambda_F(u) = \bar{\Lambda}_F(u)$ presque partout sur toute sous-variété linéaire réelle de dimension n engendrée par n-vecteurs $\mathbf{C}$-indépendants. Si K est un convexe compact dans E, on pose $h_K(u) = \sup_{z \in K} \operatorname{Re} \langle z, u \rangle$. On définit

$$\omega_v = \{ z \mid \operatorname{Re} \langle z, v \rangle > h_K(v) \} \quad \text{si} \quad h_K(u) \geqq \bar{\Lambda}_F(u) \text{ pour tout } u.$$

On pose

$$(\xi) \qquad \varphi_{v_0 \ldots v_{n-1}}(z) = \int_{\Gamma(v_0, \ldots, v_{n-1})} e^{-\langle z, u \rangle} F(u)\, du_1 \wedge \ldots \wedge du_n,$$

$v_0, \ldots, v_{n-1}$ désignant un système de n-vecteurs dans E', $\Gamma(v_0, \ldots, v_{n-1})$, le cône réel orienté engendré par ces vecteurs.

Des majorations de ([4a]) résultent que (ξ) converge absolument si $z \in \omega_{v_0 \ldots v_{n-1}}$, que $\varphi_{v_1 \ldots \hat{v}_h \ldots v_n}(z)$ est alors une fonction holomorphe de z nulle à l'infini, et, lorsque $z \in \omega_{v_0 \ldots v_n}$,

$$\sum_h (-1)^h \varphi_{v_0 \ldots \hat{v}_h \ldots v_n}(z) = \sum_h (-1)^h \int_{\Gamma(v_0 \ldots \hat{v}_h \ldots v_n)} e^{-\langle z, u \rangle} F(u)\, du_1 \wedge \ldots \wedge du_n$$
$$= \int_{\partial \Gamma(v_0, \ldots, v_n)} e^{-\langle z, u \rangle} F(u)\, du_1 \wedge \ldots \wedge du_n = 0.$$

Théorème 2. — *On peut choisir* $\lambda \in \mathbf{C}$ *tel que* $\lambda \varphi_{i_0 \ldots i_{n-1}}(z)\, dz_1 \wedge \ldots \wedge dz_n$ *soit l'indicatrice de* T, *de transformée de Fourier-Borel* F; *si les* u_j *sont les variables duales des* z_k, *on a* $\lambda = (1/2i\pi)^n$.

La transformée de Laplace donne une indicatrice de T. La classe de cohomologie de cette indicatrice sera par définition la transformée de Laplace générale de F.

Corollaire. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que* T *soit portable par* K *est que* $h_K(u) \geqq \Lambda_F(u)$ *pour tout* $u \in E'$.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) L. Fantappiè, *Rend. Sem. Math. Univ. Padova*, 22, 1953, p. 1-10.

(2) J. Frenkel, *Bull. Soc. math. Fr.*, 85, 1957, p. 135-220.

(3) A. Martineau, *Les hyperfonctions de M. Sato, Séminaire Bourbaki*, 13e année, 1960-1961, nº 214.

(4) A. Martineau : (*a*) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 662; (*b*) *Ibid.*, 253, 1961, p. 1898.

(1, *rue du Commerce, Montpellier, Hérault.*)

GÉOMÉTRIE. — *Ensembles remarquables de q-cercles en Géométrie conforme quaternionienne. Applications.* Note (*) de M. **Roger Pernet**, présentée par M. René Garnier.

On analyse certaines conséquences des résultats exposés dans deux Notes précédentes, en montrant comment les notions de « q-cercles » et de « transformations de Study » d'une droite projective quaternionienne permettent d'interpréter la géométrie des « sphères » d'un espace affine à quatre dimensions et d'étendre le groupe conforme associé.

1. On utilise les définitions et résultats des deux Notes précédentes ([1]). Soit $\mathcal{E}$ l'ensemble des q-cercles γ (II, § 3), tels que $\lambda = \mu$; un q-cercle $\gamma \in \mathcal{E}$ est donc déterminé par la seule donnée de $\lambda \in \mathcal{L}$, sous réserve que $N\lambda(N\lambda + 1)(\lambda + \bar{\lambda}) \neq 0$, et à la bijection près σ (II, § 4), qui se réduit à $\lambda \leftrightarrow \bar{\lambda}^{-1}$. Ainsi $\mathcal{E}$ correspond bijectivement à un ouvert Ω de $\mathcal{L}/\sigma$.

2. Lemme I. — $\gamma \cap E'$ *est une sphère* (II, § 4) *orthogonale à* Q (*d'idéal* $NA + B^2$).

En effet, pour $\lambda = \mu$, la relation (1) de (II, § 4) devient

$$(\lambda + \bar{\lambda})(NA + B^2) - 2\lambda A - 2\bar{A}\bar{\lambda} + 2B(N\lambda + 1) = 0$$

(on rappelle que pour un point de E′, on a $A + \bar{A} = 2$ et $B \in K$).

Lemme II. — *$\mathfrak{S}$ étant une q-inversion de $\mathcal{L}$ permutable à σ, une transformation $(\mathfrak{S}, \mathfrak{S})$ du groupe q-conforme induit dans E′ une inversion.*

[Le terme inversion désigne ici une involution quadrique de Hirst, de quadrique directrice Q ([2]).]

En effet, tout point $M \in E'$, invariant dans la transformation T induite, est commun à un ensemble de q-cercles Γ, dont les paramètres λ, μ sont liés par une relation de q-inversion (II, § 4) $\mathfrak{a}$ permutable à $\mathfrak{S}$ et σ; la 3-chaîne de $\mathfrak{a}$ contient les deux points bilatères « limites » du faisceau linéaire de 3-chaînes, déterminé par les 3-chaînes de $\mathfrak{S}$ et σ, dits encore « *q-centres* » de la 3-chaîne de $\mathfrak{S}$.

Ces deux points, homologues dans σ, définissent un q-cercle γ, dont la sphère $\gamma \cap E'$ contient M.

Réciproquement, tout point $M \in \gamma \cap E'$ appartient à un q-cercle dont les paramètres λ, μ se correspondent dans une q-inversion telle que $\mathfrak{a}$; T, transformation conforme de E′, admettant une sphère de points doubles est donc une inversion.

3. *Cyclides quaternioniennes.* — Soit deux points bilatères c, c', fixes homologues dans σ. L'ensemble des q-inversions $\mathfrak{a}$, dont les 3-chaînes contiennent c et c', transforment un point bilatère $m \in \Omega$ en une 3-chaîne $\mathcal{C}$ et l'homologue m' de m dans σ, en la 3-chaîne $\mathcal{C}'$ homologue de $\mathcal{C}$ dans σ; $\mathcal{C}$ et $\mathcal{C}'$ appartiennent au faisceau de 3-chaînes à points limites c et c'. Inversement, cette construction permet d'associer à toute 3-chaîne un ouvert $\mathcal{C} \cap \Omega$ de points m.

Or (§ 1) à chaque point de l'ouvert $\mathcal{C} \cap \Omega$ correspond bijectivement un q-cercle γ, ou encore la sphère $\gamma \cap E'$ (§ 2); on désigne par C l'ensemble de ces sphères, nommé *q-cyclide*, image de $\mathcal{C}$.

Soit γ_0 le q-cercle image de c : toutes les sphères de C peuvent encore s'obtenir à partir de l'une d'elles $\gamma_0 \cap E'$, en appliquant à cette dernière un ensemble d'inversions (§ 2), dont les sphères directrices sont orthogonales à la sphère fondamentale Q et à la sphère $\gamma_0 \cap E'$.

4. *Écart de deux points bilatères.* — Soit c, m deux points de $\mathcal{C}$, c', m' leurs homologues dans σ. Nommons « *écart* » des points c, m, la fonction

$$E(c, m) = 1 - D(\gamma'^{*}, \mu'^{*}, \gamma, \mu), \tag{1}$$

où D désigne la fonction de Study définie au I, § 5, et μ, γ (resp. μ^{*}, γ^{*}) les points à droite (resp. à gauche) de m et c (I, § 3).

Si λ (resp. λ_0) est le paramètre de m (resp. c), le point à droite de m (resp. à gauche de c) a pour indicateurs $(\lambda, 1)$ [resp. $(\lambda_0, 1)$]. Les paramètres de m', c' sont $\bar{\lambda}^{-1}$ et $\bar{\lambda}_0^{-1}$. D'où

$$E(c, m) = N(\lambda_0 - \lambda)[N(\bar{\lambda}_0 \lambda - 1)]^{-1} \in K. \tag{2}$$

On a

$$E(c, m) = E(m, c) = E(c', m') = E^{-1}(c', m). \tag{3}$$

L'écart demeure invariant dans la bijection σ et dans toute transformation de Study, permutable à σ.

Appliquons ces résultats à une 3-chaîne, dont l'un des q-centres est c et le point générique m. Toute q-inversion $\mathfrak{a}$ transforme le couple (c, m) en un autre (c, m_1) de même écart, avec $m_1 \in \mathcal{C}$; une 3-chaîne est donc un ensemble de points bilatères, dont l'écart E à un q-centre est un scalaire constant, qu'on nommera q-rayon de la 3-chaîne ou encore de la q-cyclide C (par abus de langage); l'écart relatif à l'autre q-centre c' est E^{-1}; $E^2 = 1$, si la 3-chaîne est orthogonale à σ.

Dans une opération conforme de E' (II, § 6), l'homologue d'une q-cyclide est une q-cyclide de même q-rayon; en particulier, une q-cyclide demeure invariante dans une opération q-paratactique, pour laquelle le paramètre ω (II, § 5) est permutable avec le paramètre d'un q-centre de la 3-chaîne, image dans $\mathcal{C}$.

Le groupe conforme G *de* E' *conserve l'écart :* il n'est donc pas transitif pour l'ensemble des q-cyclides; on va définir une extension transitive de G([3]).

5. *Extension du groupe conforme de* E'. — Soit g le groupe, à un paramètre scalaire, opérant sur les sphères de $\mathcal{S} \cap E'$ (§ 1), image bijective d'un sous-groupe de transformations de Study de $\mathcal{C}/\sigma$ (I, § 4), engendré par les transformations $\mathfrak{p}$ ainsi définies :

Dans $\mathcal{C}/\sigma$, soit $o \notin \sigma$ un point bilatère fixe, t un scalaire donné non nul; $\mathfrak{p}$ *est la bijection qui, à tout $m \neq o$, associe n tel que* $E(o, m) . E(o, n) = t^2$, *les trois points* o, m, n *étant supposés sur une même* 1*-chaîne, invariante par* σ.

(on appelle 1-chaîne la partie commune à trois 3-chaînes n'appartenant pas à un même faisceau). Remarquons que la définition de (4) est invariante dans la bijection σ, d'après (3) (§ 4).

On montre que $\mathfrak{p}$ n'est autre qu'une q-inversion non permutable à σ, en général; on peut définir, à partir de G et g, un groupe noté $G \cup g$ et toute opération conforme de G transmue g en un groupe $g' \subset G \cup g$ de même définition. En particulier, à σ près, g est équivalent au groupe des q-homothéties : une q-homothétie est une homographie de Study qui, au point bilatère de point à droite $(\lambda, 1)$, associe le point bilatère de point à droite $(t\lambda, 1)$, où $t \in K$.

6. De I, § 4, on déduit qu'une homographie $\mathfrak{T}$ est permutable à σ si, et seulement si

$$\text{(5)} \qquad Nb + Nd = Na + Nc,$$

$$\text{(6)} \qquad c\bar{a} = d\bar{b}$$

(conditions similaires pour une antihomographie).

Les homographies de Study qui correspondent à des opérations de $G \cup g$ ont pour équations

$$\text{(7)} \qquad A'_1 = t(aA_1 + bA_2), \qquad A'_2 = cA_1 + dA_2 \qquad (t \in K, \text{ non nul})$$

a, b, c, d, vérifiant les conditions (5) et (6).

D'après (6), $(\bar{b}, \bar{a})$ et (c, d) sont respectivement les points à droite et à gauche d'un même point bilatère, si $\bar{a}b \neq 0$, $\bar{c}d \neq 0$ (I, § 3). Supposons le point régulier de paramètre h : on a $c = dh$ et $\bar{b} = h\bar{a}$; de (5) on déduit alors : $Nc = Nd$ ou $Nc = Nb$.

c est donc le produit de b ou d par un quaternion de norme unité, i. e. du type $(1 - n)(1 + n)^{-1}$, où $n + \bar{n} = 0$, d'où

$$c = d(1 - n)(1 + n)^{-1}, \qquad a = b(1 - n)(1 + n)^{-1}$$

ou

$$c = b(1 - n)(1 + n)^{-1}, \qquad a = b\bar{d}\bar{b}^{-1}(1 + n)^{-1}(1 - n),$$

u et v étant des quaternions fixes et k un scalaire donné, les transformations du groupe (7) opèrent transitivement sur un ouvert d'une variété, dont un idéal principal sur K est du type

$$N(\lambda - u)(\lambda_1 \bar{v} - 1) - kN(\lambda_1 - v)(\lambda \bar{u} - 1),$$

l'ouvert étant défini par la condition du paragraphe 1 appliquée à λ et λ_1.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3529 et 254, 1962, p. 3959 : les références sont respectivement précédées des chiffres romains I et II.

(2) DARBOUX, *Sur une classe remarquable de courbes et surfaces algébriques*, p. 4.

(3) PERNET, *Généralisation d'une notion antérieure* (*Thèse*, *Ann. Univ. Besançon*, 1959).

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Les propriétés asymptotiques de solutions de Bayes; cas discret.* Note (*) de M. **David A. Freedman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est bien connu que les solutions de Bayes dans le cas continu peuvent être assez bizarres. Nous donnons ici l'analyse pour le cas discret.

Soit $(\Omega, \mathfrak{F})$ un espace probabilisable, I un ensemble dénombrable muni de la topologie discrète, $\{X_n\}$ une suite de variables aléatoires de $(\Omega, \mathfrak{F})$ à I. Soit L l'espace des mesures ν dans I avec $0 \leqq \nu \leqq 1$, muni de la topologie vague. Soit Λ le sous-espace (de L) des probabilités dans I. Nous supposons que, pour chaque $\lambda \in \Lambda$ il existe une probabilité P_λ sur $\mathfrak{F}$ telle que, par rapport à P_λ, les variables X_n sont indépendantes, et $P_\lambda(X_n = i) = \lambda(i)$. Soit $\mathfrak{B}$ la tribu borélienne topologique sur L. L'espace des probabilités μ sur $\mathfrak{B}$ est encore muni de la topologie vague. Nous écrivons $C(\mu)$ pour le plus petit compact de L de μ-mesure 1, et δ_λ pour la probabilité portée par $\{\lambda\}$.

Étant donnée $\{X_k(\omega),\ 1 \leqq k \leqq n\}$, la distribution *a posteriori* de λ par rapport à μ est la probabilité $\mu_{n,\omega}$ sur $\mathfrak{B}$ définie par

$$\mu_{n,\omega}(d\lambda) = \frac{\prod_{k=1}^{n} \lambda[X_k(\omega)]\,\mu(d\lambda)}{\int_L \prod_{k=1}^{n} \lambda[X_k(\omega)]\,\mu(d\lambda)}.$$

Théorème 1. *Soit* $\pi \in \Lambda$, *et l'ensemble* $\{i \mid \pi(i) > 0\}$ *fini. Alors la condition nécessaire et suffisante pour*

$$\lim_{n\to\infty} \mu_{n,\omega} = \delta_\pi \text{ p. p. } [P_\pi]$$

est

$$\pi \in C(\mu).$$

Sous une hypothèse supplémentaire (que μ possède une dérivée continue et positive à π), la distribution limite de $n^{1/2}\left[\lambda - \int \lambda\mu_{n,\omega}(d\lambda)\right]$ par rapport à $\mu_{n,\omega}$ est p. p. $[P_\pi]$ normale et la même que celle de $n^{1/2}[n^{-1}\pi_n(\omega) - \pi]$, où $\pi_n(\omega) \in \Lambda$ et $\pi_n(\omega).(i)$ donne la fréquence relative de i dans $\{X_k(\omega),\ 1 \leqq k \leqq n\}$.

Le théorème suivant montre qu'on ne peut pas se passer de la condition que $\{i \mid \pi(i) > 0\}$ soit fini.

Théorème 2. — *Soit* $\pi \in \Lambda$, *et* $\{i \mid \pi(i) > 0\}$ *infini. Étant donné n'importe quel* $q \in L$, *il y a une probabilité* μ *sur* $\mathfrak{B}$ *telle que* $\mu(\Lambda) = 1$; $\lambda \in C(\mu)$ *entraîne ou* $\lambda = q$ *ou* $\lambda \in \Lambda$ *et* $\pi \ll \lambda \ll \pi + q$; $\pi \in C(\mu)$; $\lim_{n\to\infty} \mu_{n,\omega} = \delta_q$ p. p. $[P_\pi]$.

Une explication possible est la suivante. Pour chaque n, il n'y a parmi $\{X_i(\omega),\ 1 \leqq k \leqq n\}$ qu'un nombre fini d'états de I. Cependant, il faut juger toutes les valeurs $\pi(i)$. Pour éviter la difficulté, nous introduisons une nouvelle condition. Soit $I = \{1, 2, \ldots\}$ et écrivons $S_n(\lambda) = \sum_{i=1}^{n} \lambda(i)$.

DÉFINITION. — *Une probabilité* μ *sur* $\mathfrak{B}$ *est dite juste si la distribution conditionnelle par rapport à* μ *de* $\lambda(n+1)\,[1 - S_n(\lambda)]^{-1}$, *étant donné* $\{\lambda(i),\ 1 \leqq i \leqq n\}$, *sur l'ensemble* $\{\lambda \mid S_n(\lambda) < 1\}$, *ne dépend pas de* $\{\lambda(i),\ 1 \leqq i \leqq n\}$, p. p. $[\mu]$.

THÉORÈME 3. — *Soit* $\pi \in \Lambda$ *et* μ *une probabilité juste sur* $\mathfrak{B}$. *Alors la condition nécessaire et suffisante pour*

$$\lim_{n \to \infty} \mu_{n,\omega} = \delta_\pi \text{ p. p. } [P_\pi]$$

est

$$\pi \in C(\mu).$$

La discussion de la distribution limite de $n^{1/2}\left[\lambda - \int \lambda \mu_{n,\omega}(d\lambda)\right]$ est toute pareille à celle valable dans le cas fini.

Les démonstrations seront données ailleurs.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(*University of California, Berkeley.*)

ÉLASTICITÉ. — *Sur deux applications d'une loi de seconde approximation régissant la déformation d'un sol horizontal.* Note (*) de MM. **Walter Schumann** et **Michel Soldini**, présentée par M. Maurice Roy.

La théorie de l'élasticité permet de déterminer les déformations d'une barre rectiligne, chargée, reposant sur un sol horizontal, supposé élastique, en ramenant le problème à la résolution d'une équation intégrodifférentielle singulière [1]. Dans la pratique, on peut se contenter, pour simplifier les calculs, d'utiliser une loi approximative. La loi de première approximation $p = ky$ [2], où $p(x)$ désigne l'action de la barre sur le sol, $y(x)$ le déplacement vertical d'un point de la surface et k une constante, est très simple, mais souvent insuffisante. La loi de seconde approximation $p = \alpha y - \beta y''$ [3] est certainement plus conforme à la réalité, car elle fait dépendre $p(x)$ non seulement du déplacement du point d'abscisse x, mais aussi de la courbure en ce point. α et β, qui sont deux constantes positives, dépendant de l'élasticité du sol, peuvent être déterminées, soit par des expériences, soit par la théorie de l'élasticité. Ces approximations impliquent certaines restrictions, en particulier, elles ne sont applicables que si l'on suppose un sol de *profondeur finie* [*voir* par exemple [4]]. Nous reviendrons sur ce point dans une prochaine publication.

Nous nous proposons, dans cette Note, d'étudier deux cas de charge d'une barre rectiligne, posée sur un sol horizontal, en appliquant la loi de seconde approximation citée. L'équation différentielle régissant la flexion de cette barre est [*voir* aussi [5]] :

$$y'''' - by'' + ay = \frac{q(x)}{\mathrm{EJ}}, \qquad \text{où} \qquad a = \frac{\alpha}{\mathrm{EJ}} \qquad \text{et} \qquad b = \frac{\beta}{\mathrm{EJ}},$$

$q(x)$ désignant la charge de la barre, EJ le module de rigidité. Les solutions de l'équation caractéristique sont réelles si $b \geqq 2\sqrt{a}$, imaginaires si $b < 2\sqrt{a}$. Le premier cas correspond à une faible rigidité de la barre, relativement à l'élasticité du sol, le second à une forte rigidité. C'est surtout ce dernier cas qui intervient dans la pratique. Les deux exemples suivants sont donc étudiés en admettant $b < 2\sqrt{a}$.

1. Soit une barre rectiligne de longueur l, posée sur un sol horizontal et au milieu de laquelle est appliquée une force concentrée P. Pour $|x| > l/2$, dans le prolongement de la barre, on a $p(x) = \alpha y - \beta y'' = 0$. La solution de cette équation est

$$y = y_{\mathrm{B}}\, e^{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\left(\frac{l}{2} - |x|\right)}, \qquad \text{car} \quad y|_{x=\infty} = 0.$$

Aux points $x = \pm l/2$, les extrémités de la barre exercent sur le sol des forces concentrées K (provenant de la discontinuité de la tangente) dont

la valeur est

$$K = \lim_{\varepsilon=0} \int_{\pm\frac{l}{2}-\varepsilon}^{\pm\frac{l}{2}+\varepsilon} p\,dx = \lim_{\varepsilon=0} \int_{\pm\frac{l}{2}-\varepsilon}^{\pm\frac{l}{2}+\varepsilon} (\alpha y - \beta y'')\,dx = -\beta\left[y'\left(\pm\frac{l}{2}+0\right) - y'\left(\pm\frac{l}{2}-0\right)\right].$$

Pour $0 < x < l/2$, l'équation différentielle est $y'''' - by'' + ay = 0$. Les constantes d'intégration se déterminent par les conditions aux limites

$$y'|_{x=0} = 0, \qquad -\mathrm{EJ}y''|_{x=\frac{l}{2}} = 0, \qquad -\mathrm{EJ}y'''|_{x=\frac{l}{2}-0} = -K, \qquad -\mathrm{EJ}y'''|_{x=+0} = -\frac{P}{2}.$$

En posant $\lambda_1 = 0{,}5\left(2\sqrt{a}+b\right)^{1/2}$, $\lambda_2 = 0{,}5\left(2\sqrt{a}-b\right)^{1/2}$, on trouve pour y dans le domaine de la barre

$$(\mathrm{I}) \quad y = \frac{P\sqrt{a}}{4\alpha D}\Big[\frac{a}{\lambda_1\lambda_2}\operatorname{ch}\lambda_1 x \cos\lambda_2 x$$
$$+ \operatorname{ch}\lambda_1 x\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}(3\lambda_2^2-\lambda_1^2)\cos\lambda_2(l-x) - 2\lambda_1\sqrt{b}\sin\lambda_2(l-x)\right)$$
$$+ \operatorname{ch}\lambda_1(l-x)\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}(3\lambda_1^2-\lambda_2^2)\cos\lambda_2 x + 2\lambda_1\sqrt{b}\sin\lambda_2 x\right)$$
$$- \operatorname{sh}\lambda_1 x\left((3\lambda_2^2-\lambda_1^2)\sin\lambda_2(l-x) + 2\lambda_2\sqrt{b}\cos\lambda_2(l-x)\right)$$
$$+ \operatorname{sh}\lambda_1(l-x)\left((3\lambda_1^2-\lambda_2^2)\sin\lambda_2 x + 2\lambda_2\sqrt{b}\cos\lambda_2 x\right)\Big],$$

où

$$D = (3\lambda_2^2-\lambda_1^2)\lambda_1\sin\lambda_2 l + (3\lambda_1^2-\lambda_2^2)\lambda_2\operatorname{sh}\lambda_1 l + 2\lambda_1\lambda_2\sqrt{b}\,(\cos\lambda_2 l + \operatorname{ch}\lambda_1 l).$$

Le moment de flexion passe par un maximum M_{C_1} au milieu de la barre

$$M_{C_1} = -\frac{P}{4D}\Big[\frac{\lambda_1}{\lambda_2}(3\lambda_2^2-\lambda_1^2)\cos\lambda_2 l - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}(3\lambda_1^2-\lambda_2^2)\operatorname{ch}\lambda_1 l$$
$$- 2\sqrt{b}\,(\lambda_1\sin\lambda_2 l + \lambda_2\operatorname{sh}\lambda_1 l) + \frac{\sqrt{a}\,b}{2\lambda_1\lambda_2}\Big].$$

2. Dans le cas de deux forces $P/2$, appliquées aux extrémités, on a comme précédemment $y'''' - by'' + ay = 0$, pour $0 \leqq |x| < l/2$. Les constantes d'intégration se déterminent, cette fois, par les conditions

$$y'|_{x=0} = 0, \qquad -\mathrm{EJ}y''|_{|x|=\frac{l}{2}} = 0, \qquad -\mathrm{EJ}y'''|_{x=0} = 0, \qquad -\mathrm{EJ}y'''|_{|x|=\frac{l}{2}-0} = \pm\left(\frac{P}{2}-K\right).$$

En posant $(l/2) + x = x_1$ et $(l/2) - x = x_2$, on obtient

$$(\mathrm{II}) \qquad y = \frac{P\sqrt{a}}{2\alpha D}\Big[\frac{b}{2}(\sin\lambda_2 x_1 \operatorname{sh}\lambda_1 x_2 + \sin\lambda_2 x_2 \operatorname{sh}\lambda_1 x_1)$$
$$+ 2\lambda_1\lambda_2(\cos\lambda_2 x_1 \operatorname{ch}\lambda_1 x_2 + \cos\lambda_2 x_2 \operatorname{ch}\lambda_1 x_1)\Big],$$

et la valeur du moment au milieu C_2 est

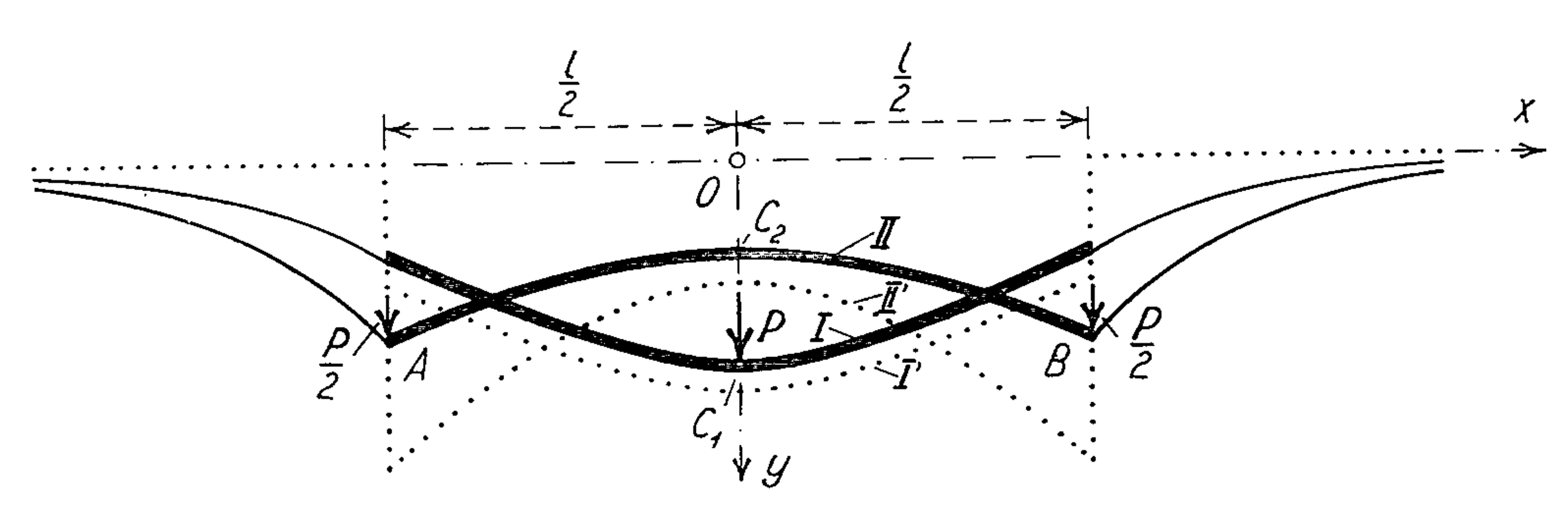
$$M_{C_2} = -\frac{P\sqrt{a}}{D}\sin\lambda_2\frac{l}{2}\operatorname{sh}\lambda_1\frac{l}{2}.$$

Si $\beta = 0$, on a $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$ et l'on retrouve la loi de première approximation et les expressions données par *Hetényi* ([6]). Par exemple, on a pour y à la place de (I) et (II) :

$$(\mathrm{I}') \quad y = \frac{P\lambda}{2k}\,\frac{1}{\operatorname{sh}\lambda l + \sin\lambda l}[\operatorname{ch}\lambda x\cos\lambda(l-x) + \cos\lambda x\operatorname{ch}\lambda(l-x) - \operatorname{sh}\lambda x\sin\lambda(l-x) + \sin\lambda x\operatorname{sh}\lambda(l-x) + 2\operatorname{ch}\lambda x\cos\lambda x],$$

$$(\mathrm{II}') \quad y = \frac{P\lambda}{k}\,\frac{1}{\operatorname{sh}\lambda l + \sin\lambda l}[\operatorname{ch}\lambda x_1\cos\lambda x_2 + \operatorname{ch}\lambda x_2\cos\lambda x_1].$$

Les expressions (I), (II) sont un peu plus compliquées que (I'), (II'); elles restent cependant élémentaires, comparées à celles auxquelles conduit la théorie de l'élasticité. On remarque que, d'après la loi de seconde approxi-



Courbes $y(x)$, calculées d'après les formules (I), (II) (seconde approximation) et (I'), (II') (première approximation).

mation, le domaine extérieur ($|x| > l/2$) a une influence sur la flexion de la barre, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on applique la loi $p = ky$, où l'on obtient $y \equiv 0$. Quant à l'influence du domaine extérieur latéral, elle est implicitement contenue dans la loi $p = \alpha y - \beta y''$.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) C. RAYMONDI, *Atti dell'Istit. di Scienza delle costr. dell' Univ. di Pisa*, Publ. n° 60, 1958.

(2) E. WINKLER, *Die Lehre von der Elastizität und Festigkeit*, Prag, 1867, p. 182.

(3) H. FAVRE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2653 et 252, 1961, p. 2988.

(4) E. REISSNER, *J. Appl. Mech.*, 25, n° 1, 1958, p. 144.

(5) K. WIEGHARDT, *Z. angew. Math. und Mech.*, 2, Heft 3, 1922, p. 165.

(6) M. HETÉNYI, *Beams on Elastic Foundation*, Oxford University Press, 1946, p. 50 et 53.

(*École Polytechnique Fédérale, Zurich.*)

MAGNÉTODYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur un schéma d'onde de choc en Magnétodynamique des fluides.* Note (*) de MM. **Paul Germain** et **Soubbaramayer**, présentée par M. Henri Villat.

Généralisation d'un résultat signalé antérieurement [1] au cas où la conductivité est finie et la loi d'état du fluide arbitraire.

1. Le fluide considéré est constitué d'ions et d'électrons de masses m_1 et m_2 et de charges $\pm e$. L'écoulement moyen est stationnaire et parallèle à l'axe des x et toutes les grandeurs caractérisant cet écoulement moyen ne sont fonctions que de x. On désigne par p la pression, ρ la masse volumique, c la célérité du son, h l'enthalpie spécifique, T la température absolue, u la vitesse, $m = \rho u$ le flux massique constant, B l'induction magnétique supposée normale à l'axe des x, μ la perméabilité magnétique. Pour obtenir les équations du mouvement il suffit d'écrire les équations de la conservation de la masse et de la quantité de mouvement pour chacun des fluides (en supposant que chaque fluide exerce sur l'autre une force proportionnelle à la vitesse relative) et l'équation globale d'énergie. Négligeant tout autre effet dissipatif, l'écoulement est gouverné par les équations (2) déjà écrites en [3] :

$$(1)\quad \begin{cases} (\sigma\mu)^{-1}\dfrac{dB}{dx} + \beta u \dfrac{d}{dx}\left(u\dfrac{dB}{dx}\right) - (uB + E) = 0, \\ mu + p + (2\mu)^{-1}B^2 - P = 0, \\ m\left(h + \dfrac{u^2}{2}\right) + \beta\dfrac{u^2}{2\mu}\left(\dfrac{dB}{dx}\right)^2 - \dfrac{EB}{\mu} - mC = 0. \end{cases}$$

où P, E, C sont des constantes d'intégration, σ la conductivité électrique et β un coefficient égal à $m_1 m_2 (m\mu e^2)^{-1}$. A quelques détails d'écriture près, ce système est celui déjà considéré en [4] et également en [1] lorsque $\sigma^{-1} = 0$. La loi d'état du fluide moyen n'est soumise qu'aux inégalités de convexité d'H. Weyl. Si l'on néglige la masse des électrons, $\beta = 0$, le système (1) est celui qu'on obtient dans le schéma classique à un fluide. Il est commode d'introduire une variable ζ définie par $u\,dB = \zeta\,dx$. Le système est donc en fait un système de quatre équations ne contenant que des dérivées premières ; la résolution consiste à trouver par exemple ζ, B, u, T en fonction de x.

2. Les points singuliers de ce système vérifient $\zeta = 0$. Ce sont donc, dans le sous-espace (B, u, T), ceux qu'on obtient dans un schéma à un fluide. Ils sont situés sur la courbe ($\mathcal{C}$) de ce sous-espace définie par les dernières équations (1), dans lesquelles on fait $\zeta = 0$. Les résultats donnés en [5] montrent qu'il y a deux points singuliers au plus, S_1 et S_2, et permettent de préciser la forme de l'arc IJK projection de ($\mathcal{C}$) sur le plan (u, B): le long de IJ, u et B croissent et la vitesse est subsonique; le long de JK,

u croît, B décroît et la vitesse est supersonique. On peut démontrer facilement le :

THÉORÈME 1. — *Les points* S_1, S_2 *et* J *sont les seuls points de* (C) *en lesquels l'entropie spécifique s est stationnaire; si* $s(S_1) < s(S)_2$, S_1 *est situé sur l'arc* JK *et s a un minimum en* S_1.

3. Lorsque $(\sigma\mu)^{-1} \equiv 0$, le système est celui déjà étudié en ([1]) dans le cas d'un gaz parfait à chaleurs spécifiques constantes. On a alors :

THÉORÈME 2. — *Le long d'un arc de courbe intégrale l'entropie reste constante.*

En effet le long d'un tel arc :

$$T\,ds = dh - m^{-1} u\,dp = (m\mu)^{-1}[(u\mathrm{B} + \mathrm{E})\,d\mathrm{B} - \beta\zeta\,d\zeta] = 0.$$

Comme $s(S_1) < s(S_2)$, il ne peut y avoir de solutions reliant les points S_1 et S_2 qu'avec un sous-choc ([5]). Les lois du sous-choc montrent que B et ζ sont continues à travers ce sous-choc. Il suffit donc d'étudier la projection sur le plan (B, ζ) des isentropiques issues de S_1 et S_2 et leur intersection. Cette étude permet de formuler le

THÉORÈME 3. — *Il n'existe pas de solution si* $M(S_2) > 1$, *c'est-à-dire si l'écoulement aval est supersonique Il existe une solution, et une seule, si* $M(S_2) < 1$, *c'est-à-dire si l'écoulement aval est subsonique.*

Ces résultats généralisent ceux établis en ([1]). L'écoulement comprend une compression continue isentropique, suivie d'un choc de dynamique des gaz puis d'une détente isentropique ([6]).

4. Il est possible d'étendre ce résultat si $M(S_2) < 1$ et si $(\sigma\mu)^{-1} \neq 0$. Il existe encore une solution unique avec sous-choc. Pour étudier comment varie la valeur de B dans le sous-choc avec la conductivité électrique, introduisons des grandeurs sans dimension en posant

$$(2)\qquad \begin{cases} \mathrm{B} = \mathrm{B}_1\overline{\mathrm{B}}, & p = \rho_1 c_1^2\,\overline{p}, \qquad h = c_1^2\,\overline{h}, \qquad u = c_1\overline{u}, \\ \beta c_1 = \lambda^2, & (\sigma\mu)^{-1} = \overline{\delta}\lambda c_1, \qquad \mu\rho_1\alpha_1^2 = \mathrm{B}_1^2; \\ x = \lambda\overline{x}, & u_1 = c_1 \mathrm{M}_1 = \alpha_1 \mathrm{A}_1. \end{cases}$$

Remarquons que λ est une longueur constante telle que $\mu e^2 \rho_1 \mathrm{M}_1 \lambda = m_1 m_2$. Les quantités affectées d'un indice 1 sont relatives à l'infini amont et les quantités surlignées sont sans dimension. Le système (1) prend la forme

$$(3)\qquad \begin{cases} \dfrac{d\overline{\mathrm{B}}}{d\overline{x}} = \dfrac{\overline{\zeta}}{\overline{u}}, \qquad \dfrac{d\overline{\zeta}}{d\overline{x}} = \dfrac{\overline{u}.\overline{\mathrm{B}} + \overline{\mathrm{E}}}{\overline{u}} - \overline{\delta}\,\dfrac{\overline{\zeta}}{\overline{u}^2}; \\ \overline{p} + \mathrm{M}_1\overline{u} + 2^{-1}\,\mathrm{M}_1^2\,\mathrm{A}_1^{-2}\,\overline{\mathrm{B}}^2 - \overline{\mathrm{P}} = 0; \\ \mathrm{M}_1\left(h + \dfrac{\overline{u}^2}{2}\right) - \mathrm{M}_1^2\,\mathrm{A}_1^{-2}\left(\overline{\mathrm{E}}.\overline{\mathrm{B}} - \dfrac{\overline{\zeta}^2}{2}\right) - \overline{c} = 0. \end{cases}$$

On compare aisément la projection des courbes intégrales issues de S_1 et de S_2 sur le plan $\overline{\mathrm{B}}$, $\overline{\zeta}$, pour $\overline{\delta} \neq 0$, avec celles étudiées au paragraphe précédent lorsque $\overline{\delta} = 0$. En particulier on a le

THÉORÈME 4. — *Si* $\bar{\delta}$ *est constant, la valeur de* $\overline{B}$ *dans le sous-choc est une fonction croissante de* $\bar{\delta}$, *qui tend vers* $\overline{B}$ (S_2) *lorsque* $\bar{\delta}$ *augmente indéfiniment.*

Comme $\bar{\delta}$ augmente indéfiniment si $(\sigma\mu)^{-1}$ garde une valeur fixe et si β tend vers zéro, on retrouve bien à la limite le résultat connu pour un schéma à un fluide (7).

5. Il reste à examiner les conclusions qui peuvent être tirées de cette étude relativement à l'épaisseur du choc. Si l'on définit celle-ci comme la distance dans laquelle s'effectue l'essentiel de la variation des grandeurs caractéristiques de l'écoulement, l'ordre de grandeur de l'épaisseur est $\lambda f(\bar{\delta}_m)$, où $\bar{\delta}_m$ est une valeur moyenne de $\bar{\delta}$. On sait seulement que $f(x)=o(1)$ pour x voisin de zéro et que $f(x) = o(x)$ pour x infiniment grand. Mais ce résultat n'a de signification que si la longueur ainsi obtenue est petite par rapport aux dimensions du laboratoire. S'il en est autrement, c'est en fait le sous-choc (8) qui sera observé comme choc; mais alors l'étude précédente ne permet pas de préciser l'ordre de grandeur de l'épaisseur. Celle-ci sera déterminée par l'effet de phénomènes dissipatifs qui ont été ici négligés.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) SOUBBARAMAYER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1691.

(2) Tout se passe comme si l'on écrivait une loi d'Ohm généralisée tenant compte des effets d'inertie. Seules sont utilisées ici les projections sur un plan normal à l'axe des x, c'est pourquoi l'effet Hall n'intervient pas ici.

(3) P. GERMAIN, *Cahiers de Physique*, 16, 1962, p. 242-260.

(4) C. S. MORAWETZ, Rapport NYO-8677, 1959.

(5) P. GERMAIN, *Publ. O.N.E.R.A.*, n° 97, 1959.

(6) Nous avons appris, en cours de rédaction, qu'un résultat analogue avait été obtenu par K. W. Morton dans le cas d'un gaz parfait à chaleurs spécifiques constantes d'indice adiabatique $\gamma = 2$. (Rapport NYO-9763; 1961.)

(7) P. GERMAIN, *Cahiers de Physique*, 13, 1959, p. 98-128.

(8) Un phénomène analogue a été trouvé dans d'autres études, *cf.* par exemple (9).

(9) SOUBBARAMAYER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2135.

SERVOMÉCANISMES. — *Principe et propriétés d'un analyseur-synthétiseur de signaux.* Note (*) de MM. **Alfred E. Kaufmann** et **René Perret**, transmise par M. Louis Néel.

On expose les principes sur lesquels est basée la conception d'un appareil de type analogique destiné à effectuer la synthèse d'un signal donné, tout en donnant son spectre de fréquence. L'appareil est réversible et peut, à partir d'un spectre donné, retrouver le signal qui lui correspond.

1. *Théorie.* — Considérons une fonction $f(t)$ périodique de période T_f (pulsation $\Omega_f = 2\pi/T_f$) de la forme

$$f(t) = f_r(t) + jf_i(t) \tag{1}$$

où j est l'opérateur complexe $\sqrt{-1}$.

Nous supposons, en outre, que les harmoniques contenus par $f(t)$ sont limités à l'ordre n. On peut alors décomposer $f(t)$ selon ses composantes sinusoïdales

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{h=-n}^{h=n} g(h\Omega_f)\, e^{jh.2\pi\frac{t}{T_f}}. \tag{2}$$

Le spectre de fréquence de $f(t)$ étant limité à la pulsation $n\Omega_f$, $f(t)$ est parfaitement définie par sa valeur à des instants d'échantillonnage régulièrement espacés de $T_p = T_f/2n$.

De ces valeurs, on peut déduire les valeurs des coefficients complexes

$$g(h\Omega_f) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{k=-n}^{k=n} f(kT_p)\, e^{-jhk\frac{\pi}{n}}, \tag{3}$$

$g(h\Omega_f)$ peut être considérée comme l'échantillonnage à des intervalles Ω_f, dans la gamme $(-n\Omega_f = -\Omega_p/2,\ +n\Omega_f = +\Omega_p/2)$ du signal périodique

$$g(\omega) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{k=-n}^{k=+n} f(kT_p)\, e^{-jk.2\pi\frac{\omega}{\Omega_p}}. \tag{4}$$

Si l'on étend l'échantillonnage à tout l'intervalle de variation de ω, on obtient la fonction

$$g^*(\omega) = \sum_{q=-\infty}^{q=+\infty} g(\omega)\, \delta(\omega - q\Omega_f), \tag{5}$$

avec

$$\delta(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x = 0, \\ 0 & \text{si } x \neq 0. \end{cases}$$

Cette fonction représente le spectre fréquentiel de

$$(6) \qquad f^*(t) = \sum_{r=-\infty}^{r=+\infty} f(t)\,\delta(t - r\mathrm{T}_p)$$

Les relations (2) et (4) sont symétriques au signe de ω près. Ce qui signifie que si l'on cherche le spectre de $g^\star(-\omega)$ selon la variable t, on trouve $f^\star(t)$.

2. *Application.* — Ces propriétés ont été utilisées dans la conception d'un analyseur-synthétiseur analogique de signaux dont la construction est actuellement en cours d'achèvement.

La durée et l'étendue du spectre des signaux physiques sont très généralement limitées à des valeurs finies et peuvent être représentées par une période d'une fonction $f(t)$ du type défini plus haut. S'il s'agit d'un signal aléatoire, l'étude doit porter sur sa fonction d'autocorrélation, qui remplit les conditions voulues.

L'appareil permet de résoudre les équations (2) et (3). Connaissant les valeurs $f(k\mathrm{T}_p)$, il effectue la synthèse de $f(t)$ par addition des différentes composantes qui interviennent dans (2). Les valeurs complexes des coefficients $g(h\Omega_f)$ sont identifiées par l'amplitude et la phase des composantes sinusoïdales de $f(t)$.

L'appareil comporte deux voies. La première est utilisée pour la partie réelle de $f(t)$. Elle est alimentée par un ensemble de grandeurs sinusoïdales du type $\cos h 2\pi(t/\mathrm{T}_f)$.

Pour la partie imaginaire $jf_i(t) = f_i(t)\,e^{j(\pi/2)}$, la composition effectuée conduit à déphaser de 90° en avant les grandeurs sinusoïdales de l'alimentation.

L'appareil permet par application des valeurs échantillonnées de $f(t)$ à des intervalles T_p, à l'intérieur d'une période T_f, d'obtenir immédiatement les parties réelle et imaginaire du spectre correspondant $g(\omega)$, sous une forme échantillonnée (intervalles $\Omega_f = 2\pi/\mathrm{T}_f$), à l'intérieur d'une période $\Omega_p = 2\pi/\mathrm{T}_p$.

Inversement, la propriété de réversibilité envisagée à la fin de (1), permet, par application de valeurs échantillonnées de la fonction $g(-\omega)$, d'obtenir la valeur de la fonction $f(t)$ correspondante à des intervalles de temps réguliers.

Remarquons que la symétrie d'utilisation n'est pas complète dans les deux cas. En effet, lors de la recherche du spectre d'un signal purement réel $f(t)$, on trouve un spectre complexe $g(\omega)$ dont la partie réelle a une symétrie paire et la partie imaginaire une symétrie impaire. On complète le spectre par symétrie pour $g_r(\omega)$ et antisymétrie pour $g_i(\omega)$, $g_r(\omega)$ correspond à un signal $f_p(t)$ à symétrie paire, $g_i(\omega)$ à un signal $f_m(t)$ à symétrie impaire. La somme de ces deux signaux est égale à $f(t)$ pour t positif. Pour t négatif, on doit considérer la différence des deux signaux.

Les propriétés et les correspondances entre les fonctions $f^*(t)$ et $g^*(\omega)$ sont résumées dans les tableaux I, II et III.

TABLEAU I.

Propriétés de $f^*(t)$.

$$f^*(t)\left\{\begin{array}{l}\text{Période : } \quad T_f = \dfrac{2\pi}{\Omega_f},\\[2ex] \text{Échantillonnage : } \quad T_p = \dfrac{T_f}{2n};\end{array}\right.$$

$$f^*(t) \quad = f_p(t) + f_m(t);$$
$$f^*(-t) = f_p(t) - f_m(t).$$

TABLEAU II.

Propriétés de $g^*(\omega)$.

$$g^*(\omega)\left\{\begin{array}{l}\text{Période : } \quad \Omega_p = \dfrac{2\pi}{T_p},\\[2ex] \text{Échantillonnage : } \quad \Omega_f = \dfrac{\Omega_p}{2n};\end{array}\right.$$

$$g^*(\omega) \quad = g_r(\omega) + jg_i(\omega);$$
$$g^*(-\omega) = g_r(\omega) - jg_i(\omega).$$

TABLEAU III.

Correspondances entre $f^*(t)$ *et* $g^*(\omega)$.

$$f^*(t) = f_p^*(t) + f_m^*(t) \to g_r^*(\omega) + jg_i^*(\omega),$$
$$t_0 < t < t_0 + t_f \qquad \left(0 < \omega < \frac{\Omega_p}{2}\right);$$

$$f^*(t) = f_p^*(t) - f_m^*(t) \to g_r^*(\omega) - jg_i^*(\omega),$$
$$t_0 < t < t_0 + T_f \qquad \left(-\frac{\Omega_p}{2} < \omega < 0\right).$$

$$g_r^*(\omega) - jg_i^*(\omega) \to f_p^*(t) + f_m^*(t),$$
$$\Omega_0 < \omega < \Omega_0 + \Omega_p \qquad \left(0 < t < \frac{T_f}{2}\right);$$

$$g_r^*(\omega) + jg_i^*(\omega) \to f_p^*(t) - f_m^*(t),$$
$$\Omega_0 < \omega < \Omega_0 + \Omega_p \qquad \left(-\frac{T_f}{2} < t < 0\right).$$

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(Institut Polytechnique, Laboratoire d'Automatique, Grenoble.)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur une différence des dimensions des granules photosphériques au voisinage et loin de la pénombre des taches solaires.* Note (*) de MM. **Constantin J. Macris** et **Théodore J. Prokakis**, présentée par M. André Danjon.

On constate une différence entre les dimensions des granules photosphériques mesurées au voisinage et loin de la pénombre des taches solaires. Ce phénomène est attribué à l'influence du champ magnétique des taches.

Il y a quelques années, un de nous ([1]) a constaté que les dimensions des granules photosphériques sont plus faibles au voisinage de la pénombre de taches solaires que celles mesurées loin de taches. La cause de cette différence de dimensions a été attribuée aux conditions particulières existant au voisinage des taches dues à des gradients thermiques différents et tout particulièrement à l'intensité du champ magnétique. C'est aux champs magnétiques radiaux intenses, que A. Dollfus ([2]) attribue la différence en question. De même A. E. Danielson ([3]) utilisant des photos prises par le stratoscope, trouve des dimensions plus faibles pour les granules dans certaines régions au voisinage d'une tache solaire.

Travaillant sur la granulation solaire à l'aide du réfracteur Gautier de 40 cm d'ouverture de l'Observatoire national d'Athènes, nous avons retrouvé sur des photos de bonne qualité des différences très prononcées du caractère précité dans les dimensions des granules. Dans le but d'étudier ce phénomène par rapport à la structure des taches et l'intensité de leurs champs magnétiques, nous avons sélectionné quatre clichés parmi les meilleurs pris à l'aide de l'instrument précité par M. G. Banos, dont les données sont résumées dans le tableau I :

Tableau I.

N°	Date 1960.	T.U.	Filtre. (Å).	Coordonnées héliographiques.	Emulsion.
1........	31 mai	$6^h44^m30^s$	6000	10S-32W	Duplopan-Gevaert
2........	22 sept.	6 14 24	5250	20S-13W	»
3........	22 sept.	6 00 36	5250	19S-25E	»
4........	22 nov.	8 05 45	6000	7N-17W	»

L'intensité des champs magnétiques des groupes de taches ci-dessus nous a été communiquée par les Observatoires de Potsdam et du Mount Wilson. Les dimensions des granules dans les régions sélectionnées ont été mesurées sur les premiers négatifs à l'aide de la machine à mesurer Ridell de l'observatoire.

Les figures 1 et 2 représentent des calques pris sur les clichés 1 et 2; la complexité et l'importance des aires des groupes de taches en question sont évidentes, ce qui n'est pas le cas pour les groupes 3 et 4 qui sont constitués chacun d'une tache unipolaire du type J.

Sur les figures 1 et 2 sont notées les régions dans lesquelles ont été mesurées les dimensions des granules photosphériques; *a* et *b* se rapportent aux mesures effectuées au voisinage de la pénombre des taches et *c* à celles effectuées loin de la pénombre. Sur les photos 3 et 4, *a* et *c* marquent

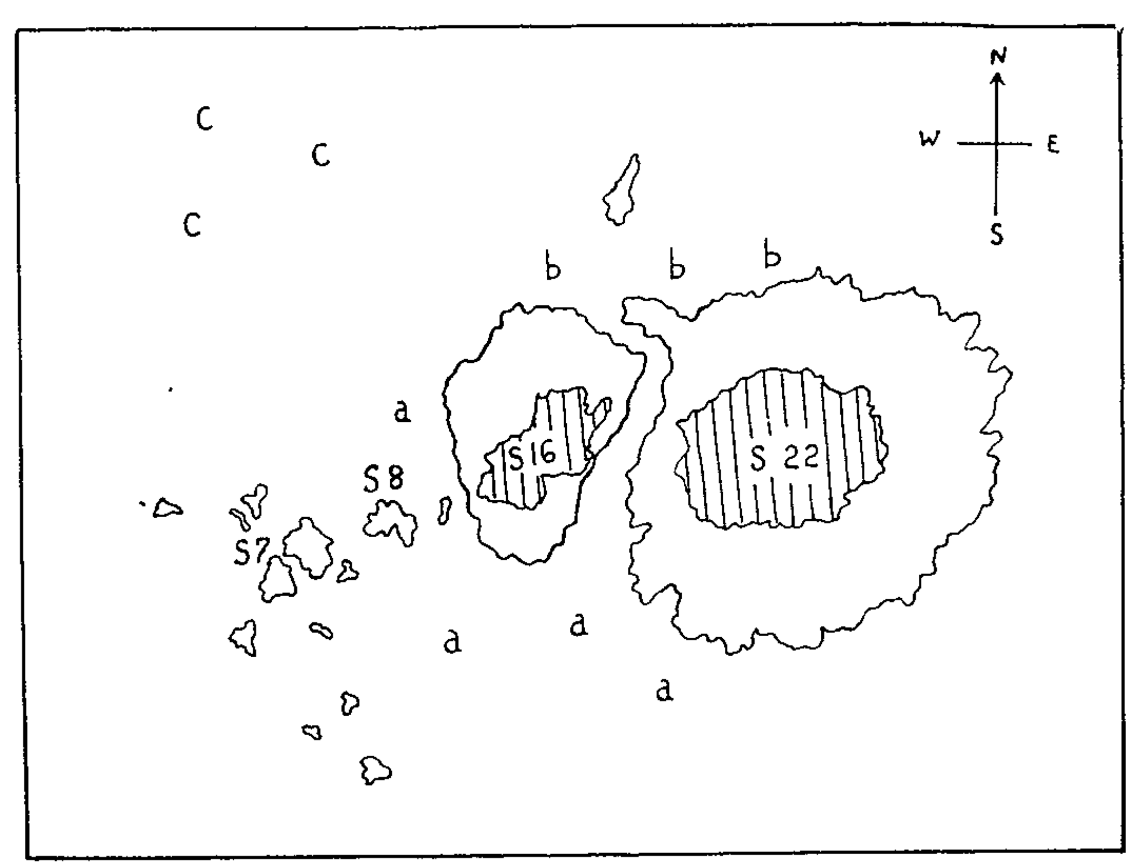


Fig. 1.

les régions dans lesquelles des mesures ont été effectuées respectivement au voisinage et loin de la pénombre. Les intensités des champs magnétiques des taches et les résultats des mesures des dimensions des granules sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Groupe.	Intensité du champ magnétique.	Différences des dimensions des granules.	Erreur moyenne.	Remarques.
1. (31 mai 1960)........	Mount Wilson S 2200 G. (pour 30,7, mai 1960)	$c-a=0'',51$ $c-b=0'',43$	$\pm 0'',10$ $\pm 0'',16$	Groupe de structure complexe
2. (22 sept. 1960).......	Potsdam S 2300-N 2700 G. (pour 22,4, sept. 1960)	$c-a=0'',84$ $c-b=0'',69$	$\pm 0'',22$ $\pm 0'',19$	Groupe de structure complexe remarquable; dans la même pénombre il y a deux noyaux à polarité magnétique opposée
3. (22 sept. 1960).......	Potsdam S 2500 G. (pour 22,4, sept. 1960)	$c-a=0'',21$	$\pm 0'',12$	Tache unipolaire de petite aire
4. (22 nov. 1960).......	Mount Wilson N 1500 G. (pour 20,3, nov. 1960) Potsdam N 2500 G. (pour 24,5, nov. 1960)	$c-a=0'',06$	$\pm 0'',18$	Tache unipolaire de petite aire

Les données du tableau II permettent les conclusions suivantes :

Les dimensions des granules photosphériques au voisinage de la pénombre de taches solaires à structure complexe et à champs magnétiques intenses sont plus faibles que celles de granules mesurées loin de taches.

Au contraire, les dimensions de granules photosphériques au voisinage de la pénombre de taches unipolaires, même si elles présentent des champs magnétiques intenses, montrent de très faibles différences par rapport aux dimensions mesurées loin des taches.

Il est très probable que cette différence de dimensions des granules au voisinage et loin de la pénombre de taches à structure complexe (groupes bipolaires et multipolaires) est due à la répartition de l'intensité et à la

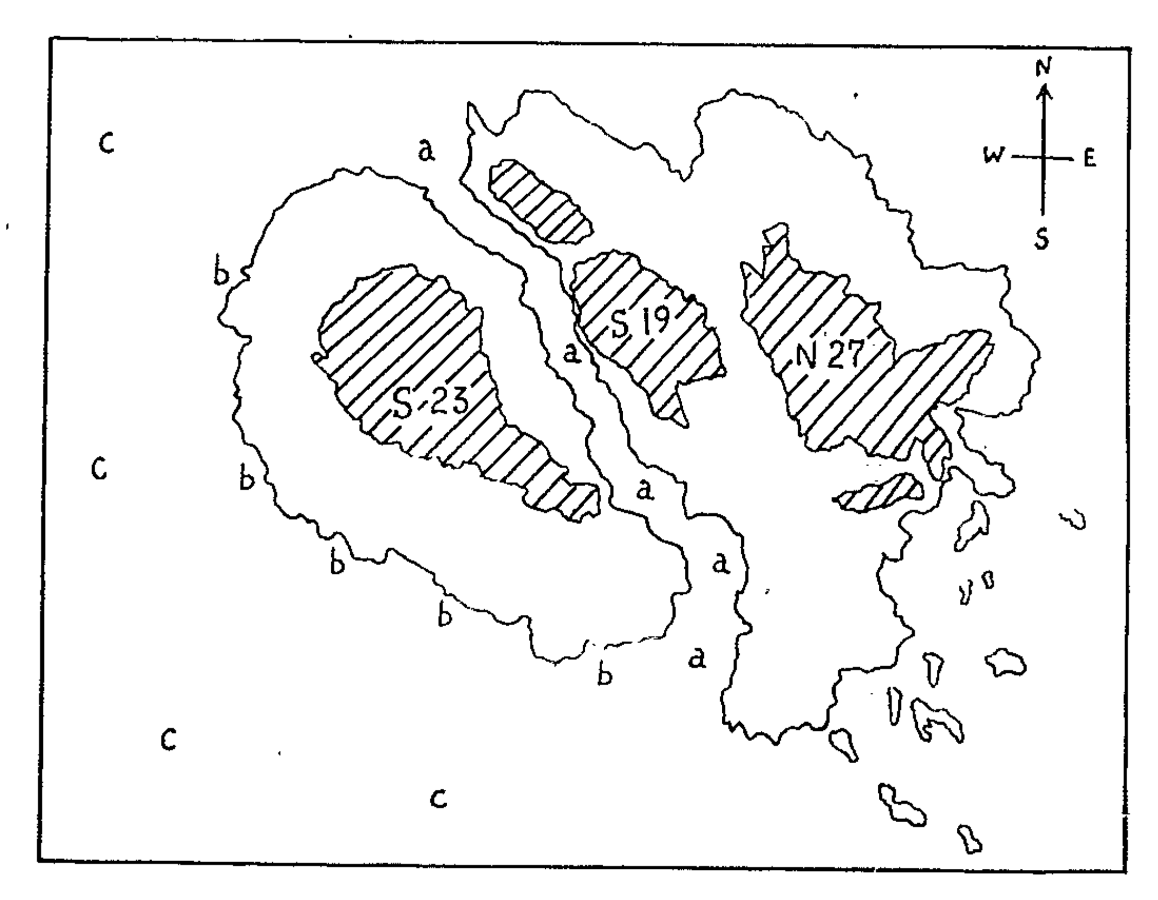


Fig. 2.

forme des champs magnétiques. L'inexistence de différences appréciables entre les dimensions des granules mesurés au voisinage et loin de la pénombre de taches unipolaires peut s'expliquer par le fait que selon la loi de la variation de l'intensité du champ magnétique dans les taches simples et isolées, celle-ci devient nulle à peu près à la limite de la pénombre et de la photosphère.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) C. Macris, *Ann. Astrophys.*, 16, nº 1, 1953, p. 10.

(2) A. Dollfus, *Astronomie*, octobre-novembre 1959, p. 422.

(3) R. E. Danielson, *Ap. J.*, 234, nº 2, septembre 1961, p. 287.

RADIOASTRONOMIE. — *Observations interférométriques de la radiogalaxie* M 82 *sur* 1420 MHz, *et comparaison avec des objets semblables*. Note (*) de M. **James Lequeux**, présentée par M. André Danjon.

La radiosource identifiée à M 82 est sensiblement circulaire et de diamètre 45″. Elle appartient à une classe de radiosources plus petites que la galaxie associée, dont le spectre radioélectrique est très plat ou présente une cassure marquée.

Des publications récentes [(1), (2), (3), (4)] ont attiré l'attention sur la galaxie M 82 (NGC 3034). Cet objet très particulier, classé *Irr II*, a été identifié à la radiosource 3 C 231 (1); J. Heidmann (4) a montré que l'ascension droite de la radiosource coïncide avec celle du centre de la galaxie.

Ceci nous a incité à entreprendre la détermination de la structure de la radiosource avec l'interféromètre à distance variable de Nançay (5) qui fonctionne sur 1420 MHz. La faiblesse du flux reçu nous a obligé à intégrer les franges d'interférence pendant 2 h en base Est-Ouest et 1 h en base oblique, et à répéter plusieurs fois chaque mesure. La visibilité des franges est indiquée sur la figure 1, en fonction de l'espacement entre les antennes exprimé en longueurs d'onde. La densité de flux de la radiosource a été prise égale à $8{,}0 \cdot 10^{-26}$ W.m^{-2}.Hz^{-1}, conformément à des mesures récentes sur la même fréquence [(4), (6)]. La contribution de la raie 21 cm émise par M 82 est négligeable dans la bande passante de l'interféromètre, soit 5 MHz. Sur la figure 1, les croix représentent les mesures en base Est-Ouest et des symboles différents les mesures en base oblique, effectuées avec un angle de position des franges sur la sphère céleste égal à 60° puis à 120°. L'erreur moyenne sur chaque mesure en base Est-Ouest est environ $1{,}5 \cdot 10^{-26}$ W.m^{-2}.Hz^{-1}, et $2 \cdot 10^{-26}$ pour les observations en base oblique.

On voit que la radiosource est sensiblement circulaire; son diamètre à demi-intensité est égal à 45″ si l'on suppose sa forme gaussienne

D'autre part, l'observation de la période des franges d'interférence fournit une mesure assez précise de la déclinaison de la radiosource, celle-ci étant élevée : nous trouvons qu'elle ne diffère pas de plus de 3′ de la déclinaison du centre de la galaxie optique, déterminée par J. Heidmann (4).

En combinant notre mesure avec celle de l'ascension droite effectuée par cet auteur, on a

$$\alpha(1950{,}0) = 9^{h}\,51^{m}\,44^{s} \pm 4^{s}, \qquad \delta(1950{,}0) = +69^{\circ}55' \pm 3'.$$

L'identification de la radiosource à M 82 est donc pratiquement certaine. La petitesse du diamètre de la radiosource devant les dimensions de la galaxie associée, qu'on peut estimer à 7′ × 2′, 5 d'après l'*Atlas* de Hubble, est très frappante. Les filaments fortement polarisés observés optiquement par A. Elvius et J. S. Hall (3), étant situés assez loin du centre de la galaxie,

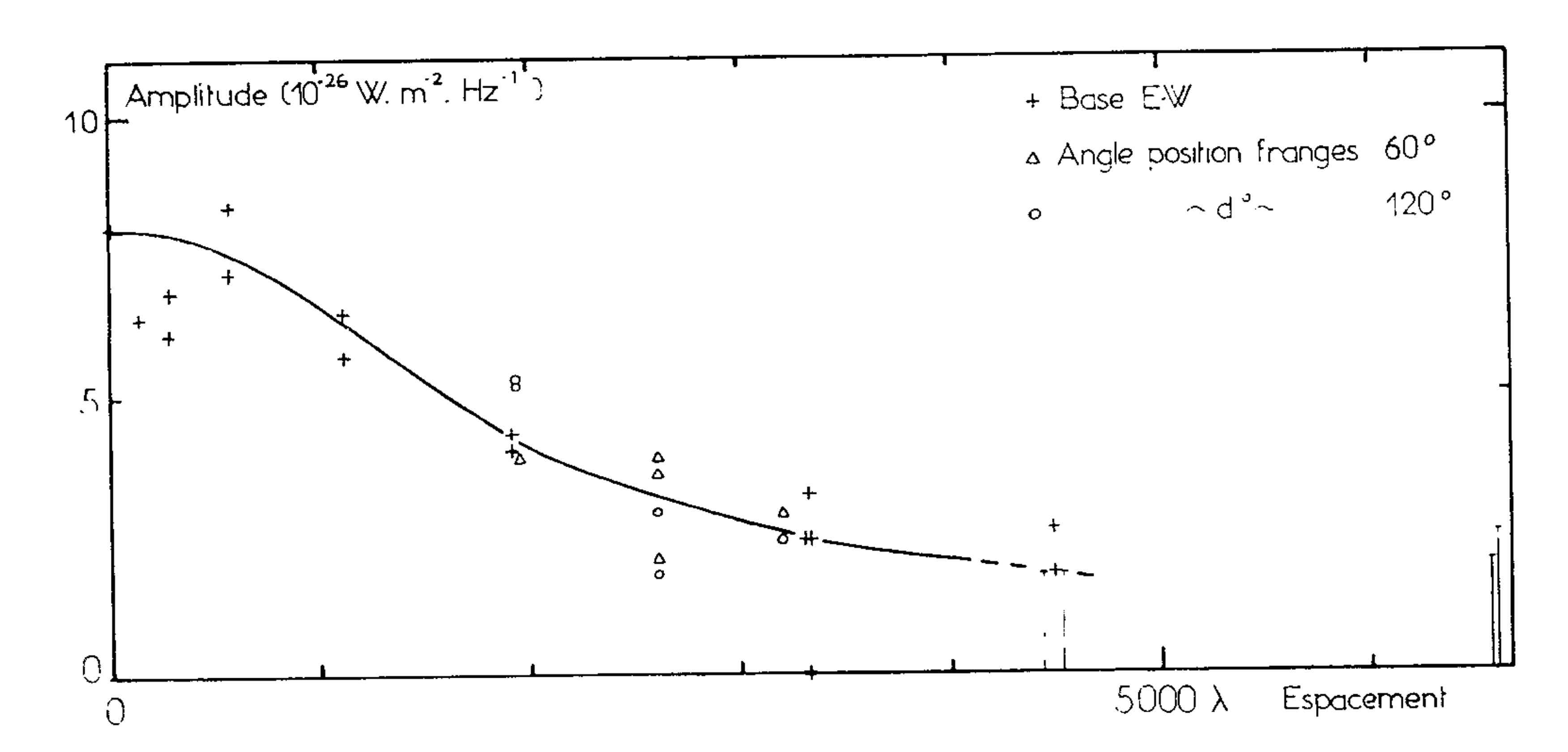
Galaxie.	Distance (Mpc).	Dimensions radio angulaires.	Diamètre radio linéaire (kpc).	M_r.	Indice spectral radio
NGC 1068	11	∼10″	0,53	−21,2	−0,50
M 82	2,6	45″	0,56	−18,3	−0,20
Virgo A (« jet » radio)	11	23″ + 23″	1,2 + 1,2	−24,7	−0,30 −0,70
		Séparation 37″	Séparation 2,0		3 000 Mhz
NGC 1 275 (Source étroite)	54	∼10″	2,6	−26,1	−0,7 ?
NGC 253	4	Double	3,5	−19,8	−0,45 −1,4 ?
		Séparation 3′			1 000 Mhz
Centaurus A (Composantes centrales)	4	3′,8 + 3′,8	3,5 + 3,5	−24,6	−0,25 −0,80
		Séparation 7′,1	Séparation 8,3		150 Mhz
3 C 317 *a*	44 ?	0′,6	8 ?	−25,9	−1,0 Peut-être courbe (¹²)
NGC 4 261 (3 C 270)	11	2′,7 + 2′,7	8,6 + 8,6	−23,2	−0,55
		Séparation 4′,7	Séparation 15		
M 84	11	Double ?	Séparation 19	−21,8	−0,5
		Séparation 6′			

ne semblent donc pas donner d'émission radioélectrique mesurable. La radiosource, dont les dimensions linéaires sont 560 pc en prenant pour valeur de la distance de M 82 2,6 Mpc [7], peut être assimilée au noyau de la galaxie.

On peut donc rapprocher M 82 d'autres radiosources de dimensions inférieures à celles de la galaxie associée. Le tableau renferme les caractéristiques principales des radiosourses extragalactiques identifiées avec certitude dont le diamètre linéaire est inférieur à 20 kpc, ce qui correspond en gros aux dimensions maximales d'une galaxie. Ces radiosources sont classées par ordre de dimensions croissantes. Les données du tableau qui sont principalement extraites des observations de Cal Tech [8], de Jodrell Bank [9] et des nôtres [10], ont fait l'objet d'une étude critique. Les spectres radioélectriques ont été établis sur la base des observations récentes les plus sûres; pour certains qui présentent une cassure, la fréquence approximative à laquelle elle se produit est indiquée, ainsi que l'indice spectral aux fréquences inférieures et supérieures à la fréquence de cassure.

Cette classe particulière de radiogalaxies renferme essentiellement des objets simples ou doubles de faible luminosité radioélectrique intrinsèque, leur magnitude radio absolue M_r ne dépassant pas — 26. Leur spectre radioélectrique est très particulier : ou bien il est plus plat que la moyenne sur l'ensemble des fréquences où il a été observé (M 82, M 84, NGC 1068, NGC 4261), ou bien il présente une cassure (« jet » de *Virgo* A, NGC 253, composantes centrales de *Centaurus* A); aux fréquences inférieures à la fréquence de cassure, l'indice spectral est très faible et proche de celui des sources précédentes; aux fréquences supérieures, par contre, il est proche

de celui de la moyenne des sources extragalactiques, soit —0,7 à —1. Les seules exceptions correspondent à deux cas mal connus : NGC 1275, pour lequel le spectre est très mal déterminé en raison de la complexité de la région où se trouve la source et de la présence probable d'un halo, et 3 C 317 *a* pour laquelle on ne possède pas de détermination suffisante de la distance, donc des dimensions linéaires.



On peut rendre compte de l'aspect de ces spectres par l'effet des pertes par rayonnement synchrotron, en supposant que les radiosources de faibles dimensions ont un âge moins avancé que la moyenne, ou bien possèdent un champ magnétique très élevé ([11]). Mais il est remarquable que le spectre de certaines radiosources caractérisées par une très forte température de brillance, donc très différentes des précédentes, présente également une cassure ([12]). Une publication ultérieure précisera ces résultats préliminaires et leur interprétation.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

([1]) C. R. LYNDS, *Ap. J.*, 134, 1961, p. 659.

([2]) E. M. et G. R. BURBIDGE, *Ap. J.*, 135, 1962, p. 694.

([3]) A. ELVIUS et J. S. HALL, *Sky and Telescope*, 28, 1962, p. 254; *Cf.* aussi *A. J. J.*, 67, p. 271.

([4]) J. HEIDMANN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 56.

([5]) J. LEQUEUX, *Notes et Observations de l'Observatoire de Paris*, fasc. 9, 1962.

([6]) S. J. GOLDSTEIN, *Ap. J.*, 67, 1962, p. 171.

([7]) A. SANDAGE, *Ap. J.*, 59, 1954, p. 181.

([8]) P. MALTBY, T. A. MATTHEWS et A. T. MOFFET, *Obs. Cal. Tech. Radio Obs.*, n° 4, 1962.

([9]) M. P. PALMER et al., à paraître dans *Monthly Notices R. A. S.*, 1962.

([10]) J. LEQUEUX, *Thèse* (*Annales d'Astrophysique*, 25, 1962, p. 221).

([11]) N. S. KARDASHEV, A. D. KUZMIN et S. I. SYROVATSKY, *Astr. J. U. R. S. S.*, 39, 1962, p. 216.

([12]) KELLERMAN, LONG, ALLEN et MORAN, *Nature*, 195, 1962, p. 692.

(*Observatoire de Paris, Section d'Astrophysique, Meudon.*)

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Sur une méthode de résolution de l'équation de Boltzmann stationnaire.* Note (*) de M. **Jean Tavernier**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous décrivons une méthode permettant de trouver une solution de l'équation de Boltzmann pour les régimes stationnaires, valable à tous les ordres par rapport aux forces. Le résultat est donné dans le cas de l'existence d'un champ électrique, d'un champ magnétique et de gradients liés aux coordonnées d'espace.

En 1952, R. Chambers [1] proposa une solution de l'équation de Boltzmann. Dans un récent article, H. Budd [2] montre que cette solution vérifie l'équation de Boltzmann stationnaire à tous les ordres par rapport au champ électrique. Les hypothèses admises par Budd sont les suivantes : existence d'un temps de relaxation, fonction de répartition maxwellienne pour l'équilibre thermique.

Nous proposons une interprétation de la solution de Chambers permettant d'obtenir une méthode de résolution de l'équation de Boltzmann en régime stationnaire. La méthode présentée fournit la solution générale en présence d'un champ électrique, d'un champ magnétique et d'une force de diffusion quelconque (gradient de température, gradient de concentration, etc.).

L'équation de Boltzmann stationnaire que nous nous proposons de résoudre est de la forme

$$\mathrm{A}f(\vec{p}, \vec{r}) = -\frac{f(\vec{p}, \vec{r}) - f_0(\vec{p}, \vec{r})}{\tau(\vec{p}, \vec{r})}, \tag{1}$$

où

$f(\vec{p}, \vec{r})$ est la fonction de répartition des particules de quantité de mouvement $\vec{p}$ et localisées au point $\vec{r}$;

$f_0(\vec{p}, \vec{r})$, la fonction de répartition décrivant l'équilibre thermique pour un ensemble de particules dont la température, la concentration, etc. serait celle du point $\vec{r}$;

$\tau(\vec{p}, \vec{r})$, le temps de relaxation;

A, un opérateur linéaire tel que quelles que soient deux fonction f_1 et f_2 dépendant des variables $\vec{p}$ et $\vec{r}$:

$$\mathrm{A}f_1 f_2 = f_1 \mathrm{A} f_2 + f_2 \mathrm{A} f_1$$

(en effet, A symbolise l'opérateur $-q(\vec{\mathrm{E}} + \vec{v} \wedge \vec{\mathrm{B}}).\nabla_{\vec{p}} + \vec{v}.\nabla_{\vec{r}}$). Notons que cet opérateur peut dépendre de la quantité de mouvement $\vec{p}$.

L'étude de la solution proposée par Chambers, nous a conduit à montrer que la fonction de répartition solution de l'équation (1) s'écrit

$$f(\vec{p}, \vec{r}) = -\int_0^{+\infty} f_1(\vec{p}, \vec{r}\,; y) \frac{\partial}{\partial y} f_2(\vec{p}, \vec{r}\,; y)\, dy, \tag{2}$$

où $f_1(\vec{p}, \vec{r}\,; y)$ et $f_2(\vec{p}, \vec{r}\,; y)$ sont respectivement solutions des équations suivantes :

$$\frac{\partial f_1}{\partial y} + \mathrm{A} f_1 = 0, \qquad \text{avec} \quad f_1(\vec{p}, \vec{r}\,; 0) = f_0(\vec{p}, \vec{r}), \tag{3_1}$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial y} + \mathrm{A} f_2 = -\frac{f_2}{\tau}, \qquad \text{avec} \quad f_2(\vec{p}, \vec{r}\,; 0) = 1. \tag{3_2}$$

Pour montrer que la fonction (2) est solution de l'équation (1), il suffit d'évaluer Af. En effet,

$$\mathrm{A} f = -\int_0^{+\infty} \frac{\partial f_2}{\partial y} \mathrm{A} f_1\, dy - \int_0^{+\infty} f_1 \mathrm{A} \frac{\partial f_2}{\partial y}\, dy.$$

Le remplacement de Af_1 et A$(\partial f_2/\partial y)$ par leur expression tirée des relations (3), suivi d'une intégration par parties admettant que $f_2(\vec{p}, \vec{r}\,; \infty) = 0$, montre que

$$\mathrm{A} f = -\frac{f - f_0}{\tau}.$$

De plus, si les forces appliquées s'annulent, la solution doit être $f = f_0$. Ce résultat est évident si l'on intègre (2) par parties pour obtenir

$$f(\vec{p}, \vec{r}) = f_0(\vec{p}, \vec{r}) + \int_0^{+\infty} f_2(\vec{p}, \vec{r}\,; y) \frac{\partial f_1}{\partial y}(\vec{p}, \vec{r}\,; y)\, dy \tag{4}$$

et qu'on remarque que l'annulation des forces (A $\to$ 0) conduit à $\partial f_1/\partial y = 0$.

Par ailleurs, la solution proposée est susceptible d'une interprétation physique simple.

$f_1(\vec{p}, \vec{r}\,; y)$ représente la fonction de répartition décrivant les particules à l'instant y si leur évolution s'effectuait sous la seule influence des forces appliquées et sachant qu'à l'instant zéro elles étaient en équilibre thermique (résultat des collisions avec le réseau).

$f_2(\vec{p}, \vec{r}\,; y)$ s'interprète comme étant la probabilité que les particules ne subissent pas de collision dans l'intervalle de temps $[0, y]$.

La fonction de répartition stationnaire s'obtient en prenant la valeur moyenne de f_1 pondérée par la loi de probabilité f_2 :

$$f = \int_0^{+\infty} f_1\, |df_2| = -\int_0^{+\infty} f_1 \frac{\partial f_2}{\partial y}\, dy.$$

La forme de l'opérateur A permet de résoudre sous forme simple le système des équations (3) et d'expliciter l'expression de la solution $f(\vec{p}, \vec{r})$ cherchée.

Des calculs simples, mais trop longs pour être reproduits ici, conduisent à la relation suivante :

$$(5) \qquad f(\vec{p}, \vec{r}) = \int_{-\infty}^{0} f_0[\vec{p}(y), \vec{r}(y)] \frac{\partial}{\partial y} \exp \int_{0}^{y} \frac{ds}{\tau[\vec{p}(s), \vec{r}(s)]} dy,$$

où $\vec{p}(y)$ et $\vec{r}(y)$ sont définis par l'équation du mouvement

$$\frac{d^2\vec{r}(y)}{dy^2} = \frac{d\vec{p}(y)}{dy} = -q\left(\vec{E} + \frac{\vec{p}(y)}{m} \wedge \vec{B}\right),$$

avec les conditions initiales $\vec{p}(0) = \vec{p}$ et $\vec{r}(0) = \vec{r}$.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) R. CHAMBERS, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 65, 1952, p. 458.

(2) H. BUDD, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 4.

(*Laboratoire Central des Industries électriques, Fontenay-aux-Roses.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une solution élémentaire en théorie de Mie.* Note (*) de M. **António Brotas** ([1]), présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que les équations de la première théorie non linéaire de l'Électromagnétisme, présentée par Mie ([2]) en 1912, peuvent se déduire du lagrangien

$$L = \frac{1}{4}\varphi_{ij}\varphi^{ij} - f(\sqrt{\varphi_i\varphi^i}), \tag{1}$$

où φ_{ij} représente le champ électromagnétique et φ_i le potentiel vecteur, la forme de la fonction f n'étant pas précisée.

La recherche d'une solution statique à symétrie sphérique [dans un système de coordonnées polaires : $\varphi_0 = - V(r)$, seule composante de φ_i non nulle], conduit à l'équation classique

$$\frac{1}{r^2}\,\partial_r\left(r^2\frac{\partial V}{\partial r}\right) = f'(V); \qquad f'(V) = \frac{df(V)}{dV} \tag{2}$$

dont on n'a pas connaissance d'aucune solution.

Ce fait a été en particulier invoqué par Born ([3]) pour justifier l'étude d'autres théories basées sur des lagrangiens du type

$$L = L(F, G); \qquad F = \frac{1}{2}\varphi_{ij}\varphi^{ij} \qquad \text{et} \qquad G = \frac{1}{4}\varphi_{kl}\varphi^{*kl} \tag{3}$$

et cela malgré l'apparition au centre de leurs solutions statiques à symétrie sphérique (seules solutions connues), de valeurs infinies pour certaines composantes de la densité $\mathfrak{F}^{ij}$ qui doit être associée aux grandeurs champ magnétique et déplacement électrique :

$$\mathfrak{F}^{ij} = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial\varphi_{ij}} - \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial\varphi_{ji}}, \qquad \mathfrak{L} = \sqrt{-g}\,L. \tag{4}$$

Cet état de choses pourrait être envisagé comme un argument en faveur de théories où le potentiel ne joue aucun rôle physique. Effectivement, il n'en est pas ainsi puisqu'il est possible d'écrire tout au moins une solution élémentaire pour un lagrangien du type de Mie.

En effet, si nous prenons la fonction $f(V)$ sous la forme $f(V) = -(a^2/2k^4)\,V^6$ il nous vient de suite la solution

$$V = \frac{k}{\sqrt{r^2 + a^2}}, \tag{5}$$

et le champ électrique correspondant sera alors

$$E_r = \frac{kr}{(r^2 + a^2)^{\frac{3}{2}}}, \tag{6}$$

il n'a pas de valeurs infinies et ne présente pas de discontinuités directionnelles à l'origine. Les composantes de $\mathfrak{F}^{ij}$ présentent des propriétés analogues.

L'expression du tenseur de l'impulsion-énergie dans ce type de théories étant donné par

$$(7)\qquad \mathfrak{T}^l_k = \mathcal{L}\,\delta^l_k - \mathfrak{F}^{li}\varphi_{ki} + \mathfrak{J}^l\varphi_k;\qquad \mathfrak{T}^{lk} = \sqrt{-g}\,\mathrm{T}^{lk};\qquad \mathfrak{J}^l = -\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\varphi_l},$$

il nous est possible de calculer la masse de la particule.

Pour lui trouver une valeur positive on doit changer le signe du lagrangien en l'écrivant sous la forme

$$(8)\qquad \mathrm{L} = -\frac{1}{4}\varphi_{ij}\varphi^{ij} - \frac{a^2}{2k^4}\mathrm{V}^6,$$

ce qui, naturellement, ne change rien aux équations de la théorie et à toutes formules qui s'en déduisent. Nous obtenons alors comme expression de la masse

$$(9)\qquad m = \frac{1}{c^2}\int_{\mathrm{V}} \mathrm{T}^{00}\,dv = \frac{\pi^2 k^2}{4ac^2}.$$

Pour obtenir la cohérence de tous les résultats nous devons alors lever l'arbitraire de signe qui existe dans les formules de correspondance entre φ_i, φ_{ij}, $\mathfrak{F}^{ij}$ et $\mathfrak{J}^i$ et les grandeurs habituelles de l'Électromagnétisme. Ainsi nous introduisons la définition

$$(10)\qquad \mathfrak{J}_i = \left(\frac{4\pi\vec{\mathrm{I}}}{c},\, -4\pi\rho\right)\qquad \text{(dans un système de Lorentz } g_{ij} = \eta_{ij}\text{)}$$

qui nous permet de calculer la charge de la particule et obtenir le résultat $q = k$.

Si nous utilisons ensuite

$$(11)\qquad \varphi_{ij} = \begin{vmatrix} 0 & \mathrm{B}_z & -\mathrm{B}_y & \mathrm{E}_x \\ -\mathrm{B}_z & 0 & \mathrm{B}_x & \mathrm{E}_y \\ +\mathrm{B}_y & -\mathrm{B}_x & 0 & \mathrm{E}_z \\ -\mathrm{E}_x & -\mathrm{E}_y & -\mathrm{E}_z & 0 \end{vmatrix},\qquad \mathfrak{F}^{ij} = \begin{vmatrix} 0 & -\mathrm{H}_z & +\mathrm{H}_y & \mathrm{D}_x \\ +\mathrm{H}_z & 0 & -\mathrm{H}_x & \mathrm{D}_y \\ -\mathrm{H}_y & +\mathrm{H}_x & 0 & \mathrm{D}_z \\ -\mathrm{D}_x & -\mathrm{D}_y & -\mathrm{D}_z & 0 \end{vmatrix}$$

et

$$(12)\qquad \varphi_i = (\mathrm{A}_x, \mathrm{A}_y, \mathrm{A}_z, -\mathrm{V})\qquad \text{(dans un système de Lorentz)},$$

les équations de la théorie prennent la forme habituelle des équations de l'Électromagnétisme. Enfin, nous remarquerons que ce choix de signes s'accorde bien avec la relation $\mathfrak{F}^{ij} = -\varphi^{ij}$ déduite du lagrangien (8).

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) Boursier de la Fondation Calouste Gulbenkian.

(2) G. Mie, *Ann. Phys.*, 37, 1912, p. 511; 39, 1912, p. 1; 40, 1913, p. 1.

(3) M. Born, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 7, 1937, p. 185.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Les limitations des distillateurs solaires type serre et l'amélioration possible du rendement par séparation des fonctions.* Note (*) de M. **Georges Lejeune**, présentée par M. Georges Champetier.

L'auteur passe en revue les impératifs des distillateurs type serre, où la réunion des trois opérations fondamentales : chauffage, évaporation et distillation, limite les possibilités de rendement. Pour pallier cet inconvénient, il propose la séparation des fonctions, ce qui permet une récupération des calories de condensation.

L'utilisation des distillateurs solaires du type serre présente une série de difficultés par suite de la réunion dans les mêmes éléments des trois opérations fondamentales : insolation, évaporation et condensation, ce qui limite les possibilités d'amélioration du rendement global.

1° L'insolation varie avec l'heure et avec les conditions de nébulosité. La température de l'ensemble passe donc par un maximum au milieu de la journée. L'appareil ne fonctionne donc que très peu de temps à la température optimale.

2° La nécessité de l'écoulement de l'eau condensée sur les verrières impose un angle limite minimal et, par suite, un écart important entre la surface d'évaporation et la vitre. Une circulation interne de l'air par convection naturelle ou forcée n'améliore pratiquement pas le rendement car le phénomène le plus lent est la diffusion des calories dans la masse liquide. Nous avons pu montrer que c'était en effet les appareils à écoulement qui avaient le meilleur rendement [1].

3° La condensation sur une surface exposée à l'atmosphère amène la perte des calories libérées lors de la condensation.

4° Enfin l'utilisation dans ces appareils des eaux sulfatées calciques produit un entartrage très rapide, car ces eaux sont pratiquement saturées et un seul taux de concentration très faible permet d'éviter cet inconvénient [2].

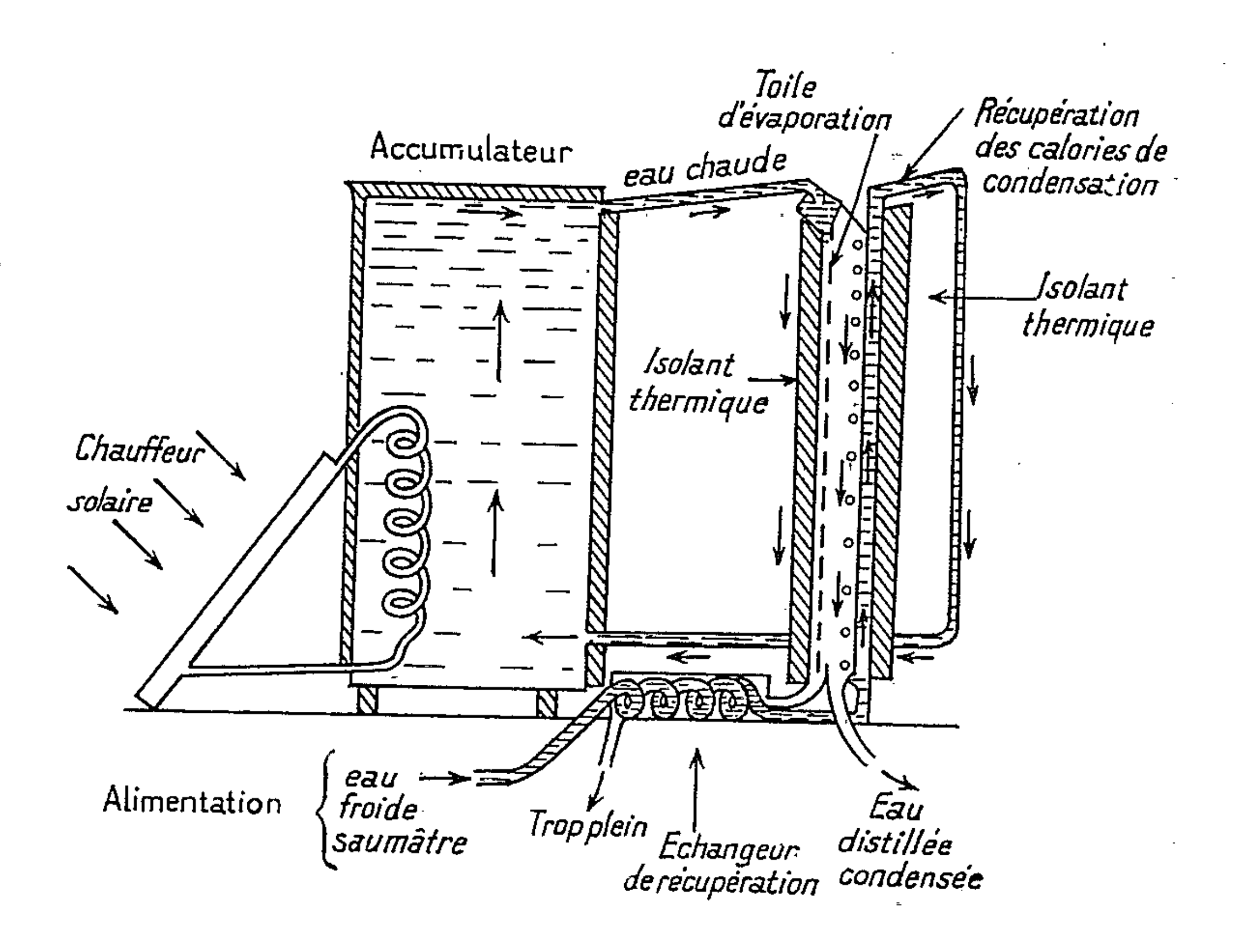
Ces considérations nous amènent à envisager la séparation des fonctions : chauffage d'une part, évaporation et condensation, d'autre part dans des conditions permettant une accélération et une régularisation des opérations tout en obtenant une récupération des calories de l'eau chaude utilisée. Ceci nous conduit à proposer un ensemble avec écoulement de l'eau pour pallier les inconvénients signalés plus haut.

1° *Chauffage de l'eau saumâtre à distiller.* — Lorsqu'on considère le fonctionnement d'un chauffeur solaire, on constate que son fonctionnement est irrégulier puisque sa température moyenne varie en fonction de l'ensoleillement et de la nébulosité. Il a un rendement maximal pendant quelques

heures seulement alors que les opérations d'évaporation ont intérêt à s'effectuer d'une manière continue et si possible à température constante.

Si l'on veut éviter l'utilisation d'appareils automatiques complexes permettant de régler le débit en fonction de l'insolation, il semble plus logique d'utiliser l'eau chaude mise en réserve dans un accumulateur de chaleur à circuit chauffant indépendant. On trouve à cela deux avantages : on évite l'entartrage du circuit chauffant et, d'autre part, l'eau chaude de l'accumulateur peut servir à alimenter à température sensiblement constante l'appareil d'évapocondensation qui peut alors fonctionner d'une manière continue.

2° *Évaporation de l'eau chaude.* — Nous avons pu montrer que la vitesse d'évaporation en système clos était limitée par le phénomène le plus lent, la diffusion de la chaleur dans la phase liquide, et qu'on accroissait le



rendement, soit en faisant circuler l'eau dans la cuve, soit en la faisant couler en film mince sur une toile tendue verticalement. Deux autres avantages viennent s'ajouter : non seulement l'entartrage est évité, mais l'on peut aussi envisager la récupération des calories contenues dans l'eau sortante par une circulation à contrecourant avec l'eau qui alimente le condenseur avant de se rendre dans l'accumulateur de chaleur ([3]).

3° *Condensation de l'eau distillée.* — La condensation dans les appareils type serre se fait sur les glaces avec perte des calories correspondantes. Si, en face de la toile où s'écoule l'eau chaude de l'accumulateur, on place une surface métallique verticale refroidie par l'eau d'alimentation de l'accumulateur de chaleur, non seulement on facilite la condensation, mais on récupère par là même les calories dégagées au cours de la condensation.

Conclusion. — Les principes précédents peuvent se résumer par le schéma ci-joint. La mise au point des accumulateurs de chaleur est actuellement résolue de façon satisfaisante. Nous étudions actuellement les dimensions optimales à donner à l'ensemble d'évapocondensation pour obtenir un débit donné.

(*) Séance du 17 septembre 1962.

(1) SAVORNIN et LEJEUNE, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 32 et 244, 1957, p. 1622.

(2) LEJEUNE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2720.

(3) SAVORNIN et LEJEUNE, *Colloque de Montlouis*, 23 juin 1958, p. 589, Centre National de la Recherche Scientifique.

(*Faculté des Sciences d'Alger, Laboratoire de Chimie appliquée.*)

ACOUSTIQUE. — *Nouvelle méthode d'étude des transitoires d'établissement et d'extinction du son dans les salles.* Note (*) de M. **Benjamin Bladier**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons recherché un nouveau critère d'information dans l'étude des caractéristiques acoustiques des salles, destiné à compléter l'information fournie par la durée de réverbération de Sabine [1].

Sur les relevés du niveau de pression sonore, enregistrée lorsque le microphone se déplace dans une salle réelle, excitée en régime permanent par un son pur (dont la fréquence, dans nos expériences, était de 1000 Hz avec un niveau sonore dans l'enceinte de 40 dB), on remarque des maximums et des minimums; ceux-ci se présentent sous forme de crevasses, dont le niveau peut être de 30 à 40 dB inférieur au niveau maximal. Ces quasi-nœuds ou « points sourds », qui sont dus à la compensation partielle de l'onde directe par les ondes réfléchies, correspondent à un minimum du niveau de pression sonore en régime permanent, mais en régime transitoire, pendant l'établissement et l'extinction du son, on y observe des fluctuations de la pression sonore liées aux caractéristiques de la salle.

Nous avons étudié l'établissement et l'extinction du son dans deux salles réelles et dans une maquette, en disposant le microphone en des points sourds.

Soit f la fréquence du son pur. La pression sonore p en un point M de la salle, peut être représentée à tout instant t, par,

$$p = \mathrm{P}\cos(\omega t + \varphi),$$

où P est l'amplitude, φ le déphasage par rapport à la source, et où l'on pose $\omega = 2\pi f$.

En régime transitoire, lors de l'établissement du son par exemple, l'amplitude P et le déphasage φ sont variables à cause des arrivées successives, au point M, de l'onde directe puis des diverses ondes réfléchies sur les parois (une ou plusieurs fois). Dans le plan complexe la pression en M est représentée par la résultante $\mathrm{P}e^{j\varphi}$ d'un certain nombre de vecteurs $\mathrm{Q}_n e^{j\psi_n}$, formant un contour polygonal qui se construit au fur et à mesure que t croît et que de nouvelles ondes réfléchies parviennent en M. A l'état de régime (t très grand), $\mathrm{P} \neq 0$ en un point sourd, le contour polygonal est quasiment fermé.

Le même processus se déroule à l'envers lors de l'extinction, les côtés du contour disparaissant les uns après les autres dans l'ordre de leur apparition à l'établissement; de sorte qu'aux instants correspondants des deux processus les résultantes $\mathrm{P}e^{j\varphi}$ sont opposées. Il va sans dire que le contour polygonal est différent d'un point sourd à l'autre, mais la propriété

de symétrie des deux régimes transitoires est vraie en chacun d'eux. Elle reste vraie quels que soient la fréquence du signal, le volume de la salle, l'état de ses parois (pourvu, naturellement, qu'il subsiste des points sourds).

Les vérifications expérimentales confirment les résultats et les déductions du calcul. Par rapport aux relevés de réverbération classique, cette nouvelle méthode présente un certain nombre de caractères nouveaux qui permettent les remarques suivantes :

1° Le gain plus élevé utilisé augmente corrélativement la durée perceptible des transitoires (de 1,3 à 1,8).

2° La forme du signal, d'après C. Raës (2) la caractéristique essentielle d'une salle pendant la première réduction de 20 dB, est mise finement en évidence avec une évolution comprenant : les modifications de l'amplitude, les échos retardés, les résurgences, avec leur net décalage dans le temps, les modulations, les battements, etc.

3° Les transitoires d'extinction et d'établissement, ce dernier considéré par E. Karaskiewicz et M. Kwiek (3) comme critère le plus important, se réduisent à l'étude d'un seul.

4° La « complémentarité » de J. O. Strutt (4) entre établissement et extinction du son, n'existe pas dans notre cas du fait de la quasi-identité des deux transitoires.

5° L'hypothèse suivant laquelle l'établissement du son doit représenter une énergie plus grande que l'extinction est infirmée sur les points sourds.

6° La durée de la succession des passages du son, en un point sourd, n'est pas plus grande à l'extinction qu'à l'établissement.

7° La recherche du critère de F. Canac (5) : « On a intérêt à conserver les premières réflexions et à supprimer les autres », a été effectuée en disposant sur les parois d'une salle réverbérante ($10 \times 2{,}9 \times 2{,}55$ m, surface totale : 124,3 m^2) des panneaux de soie de verre de 0,5 m^2, disposés sans ordre sur les quatre murs et le plafond. Dans chacun des cas suivants, douze enregistrements, sur la fréquence 1000 Hz, ont été relevés, d'abord salle nue, puis avec 5, 10, 15 et 21,4 m^2 de soie de verre. L'augmentation de la surface de cet absorbant a une influence nette sur la durée des transitoires qui décroît tout d'abord rapidement, et aussi sur leur forme qui se trouve profondément modifiée. Les réflexions secondaires gênantes, nettement mises en évidence avec 0, 5, 10 m^2 de soie de verre disparaissent avec 21,4 m^2, on n'observe alors le plus souvent qu'un seul maximum qui persiste de 30 à 50 ms, pour décroître ensuite plus ou moins rapidement.

8° Avec environ 1/6 de la surface de la salle recouverte de soie de verre, le critère de H. Haas (6) est sensiblement obtenu aux points sourds, sans utiliser la technique de réponse impulsionnelle.

9° Pour connaître si les conditions d'une écoute optimale, préconisée par J. Matras (7), étaient sensiblement obtenues, nous avons enregistré les réponses à des émissions de parole et de musique. Comparativement à

deux autres salles réelles, dont l'acoustique est jugée acceptable, la salle corrigée, dont l'acoustique reste certes à parfaire, s'avère nettement supérieure, par une durée de réverbération plus faible (absence de chevauchement des sons successifs) et par des résonances propres moins marquées ou inexistantes.

En résumé cette nouvelle méthode permet à partir du premier maximum du phénomène d'obtenir sa durée, pour une réduction du niveau de pression sonore supérieure ou égale à 20 dB; comme en réverbération classique, on note une certaine dispersion des mesures. Elle met en évidence, non pas une décroissance exponentielle de la pression sonore en fonction du temps, comme le prévoit la théorie élémentaire, mais les réflexions successives avec leur net décalage dans le temps, facteurs intéressants de la qualité acoustique. De plus, elle permet de suivre l'efficacité des corrections apportées sur la durée et sur la forme des phénomènes, dans la recherche des critères pour l'obtention d'une écoute optimale. Enfin, du fait de l'annulation du fondamental, l'amplitude résiduelle au point sourd peut mettre en évidence un signal de forme et de fréquence différentes du signal d'excitation, par exemple l'harmonique 2, 3, ..., qui peut être attribué à une réponse particulière de la salle, si le signal d'excitation est vraiment pur, et le haut parleur utilisé sans résonance.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) W. SABINE, *Collected papers on Acoustics*, Harvard University Press, 1922.

(2) C. RAËS, *L'Onde électrique* n° 304, juillet 1952, p. 321-330.

(3) E. KARASKIEWICZ et M. KWIEK, *Étude des salles de concerts sur des modèles par la méthode des impulsions*. Exposé fait au Centre de Recherches S. I. M. (à paraître dans *Acustica*, 1962).

(4) J. O. STRUTT, *Phil. Mag. J. Sc.*, 7-8, 1929.

(5) F. CANAC, *Acustica*, 7, 1957.

(6) H. HAAS, *Acustica*, 1, 1951, p. 49.

(7) J. MATRAS, *L'Onde électrique*, n° 350, mai 1956, p. 384-415.

(*Centre de Recherches scientifiques, industrielles et maritimes, Marseille.*)

ÉLECTROSTATIQUE. — *Développement en série du potentiel au voisinage d'une droite indéfinie portant une distribution de charges.* Note (*) de M. **Émile Durand**, transmise par M. Léopold Escande.

Nous supposons que la densité $\lambda(z)$ de la distribution est développable en série de Taylor au voisinage de l'origine $z = 0$, soit

$$\lambda(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda_0^{(n)}}{n!} z^n. \tag{1}$$

Si l'on appelle $V_n(\rho, z)$ le potentiel correspondant à une densité $\lambda = z^n$, le potentiel cherché s'écrira

$$V = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda_0^{(n)}}{n!} V_n. \tag{2}$$

Le même raisonnement que celui utilisé dans une précédente Note [1] montre qu'on a entre les potentiels V_n la relation de récurrence

$$\partial_z V_n = n V_{n-1}. \tag{3}$$

Quand $n = 0$ on a une distribution uniforme $\lambda = 1$; on sait que l'intégrale du potentiel coulombien d'une telle distribution n'est pas convergente, mais on utilise couramment le potentiel logarithmique

$$V_0 = -\frac{1}{2\pi\varepsilon_0} \operatorname{Log} \rho. \tag{4}$$

Par intégrations successives à partir de V_0, on pourra donc obtenir V_1, V_2, V_3, ... A chaque intégration s'introduit une fonction arbitraire de ρ qu'on définit en écrivant que le potentiel obéit à l'équation de Laplace :

$$(\partial_{\rho\rho} + \rho^{-1}\partial_\rho + \partial_{zz}) V_n = 0. \tag{5}$$

On trouve ainsi les expressions (6) :

$$\left\{\begin{aligned}
&-2\pi\varepsilon_0 V_1 = z \operatorname{Log}\rho,\\
&-2\pi\varepsilon_0 V_2 = \left(z^2 - \frac{\rho^2}{2}\right)\operatorname{Log}\rho + \frac{\rho^2}{2},\\
&-2\pi\varepsilon_0 V_3 = \left(z^3 - \frac{3}{2}\rho^2 z\right)\operatorname{Log}\rho + \frac{3}{2}\rho^2 z,\\
&-2\pi\varepsilon_0 V_4 = \left(z^4 - 3\rho^2 z^2 + \frac{3}{8}\rho^4\right)\operatorname{Log}\rho + 3\rho^2 z^2 - \frac{9\rho^4}{16}.
\end{aligned}\right. \tag{6}$$

On peut d'ailleurs obtenir ces fonctions V_n en formant la combinaison $[V_n(z) \pm V_n(-z)]$ des fonctions $V_n(z, \rho)$ relatives à une distribution sur une demi-droite, que nous avons déjà données dans une précédente Note déjà citée [1]. [On prend (+) dans le double signe si n est pair et (—) si n est impair.]

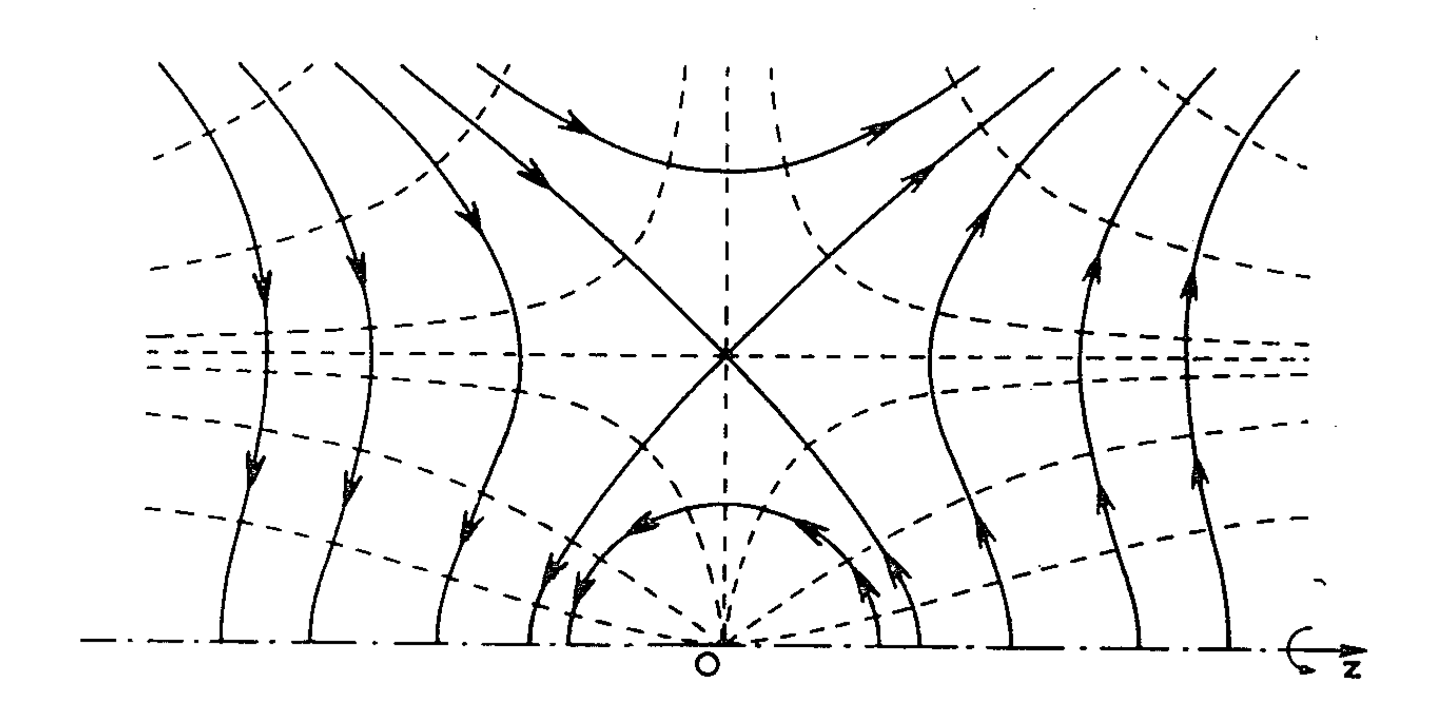
Les formules (2), (4) et (6) résolvent notre problème. Les fonctions flux F_n correspondant à (4) et (6) s'obtiennent aisément en intégrant les relations

$$\partial_z F = \rho\,\partial_\rho V, \qquad \partial_\rho F = -\rho\,\partial_z V. \tag{7}$$

On peut aussi les obtenir par la formule de récurrence $\partial_z F_n = n F_{n-1}$ avec $F_0 = z$. Enfin, on peut aussi former les combinaisons $[(F_n(z) \pm F_n(-z)]$ avec les fonctions F_n données dans une précédente Note déjà citée pour des distributions sur une demi-droite. On trouve

$$\left\{\begin{aligned}
-2\pi\varepsilon_0 F_0 &= z,\\
-2\pi\varepsilon_0 F_1 &= -\frac{\rho^2}{2}\operatorname{Log}\rho + \frac{z^2}{2} + \frac{\rho^2}{4},\\
-2\pi\varepsilon_0 F_2 &= -\rho^2 z \operatorname{Log}\rho + \frac{z^3}{3} + \frac{1}{2}\rho^2 z,\\
-2\pi\varepsilon_0 F_3 &= \left(\frac{3}{8}\rho^4 - \frac{3}{2}\rho^2 z^2\right)\operatorname{Log}\rho + \frac{z^4}{4} + \frac{3}{4}\rho^2 z^2 - \frac{15}{32}\rho^4,\\
-2\pi\varepsilon_0 F_4 &= \left(\frac{3}{2}\rho^4 z - 2\rho^2 z^3\right)\operatorname{Log}\rho + \rho^2 z^3 - \frac{15}{8}\rho^4 z + \frac{z^5}{5}.
\end{aligned}\right. \tag{8}$$

Quand $\rho \to 0$ on a $V_n \to -(z^n/2\pi\varepsilon_0)\operatorname{Log}\rho$ et ceci montre que le potentiel V_n correspond à une densité $\lambda = z^n$. On sait que les courbes $F_n = \text{Cte}$ sont des lignes de force du champ électrique.



La figure donne l'allure des lignes de force et des équipotentielles pour $n = 1$, c'est-à-dire pour une variation linéaire $\lambda = z$ de la densité de charge. On voit que certaines lignes de force, au voisinage de $z = 0$, partent de la région $z > 0$ et aboutissent à la région $z < 0$. Mais il y a d'autres lignes de force qui ne sont pas du tout liées à la distribution sur la droite car elles viennent de l'infini à gauche pour se perdre à l'infini à droite. On notera dans cette figure l'existence de deux nappes de l'équipotentielle $V = 0$ qui sont le cylindre $\rho = 1$ et le plan $z = 0$. On pourrait

d'ailleurs faire jouer au cylindre $\rho = a$ le rôle du cylindre $\rho = 1$ en prenant le potentiel

$$V_1 = -\frac{z}{2\pi\varepsilon_0}\,\mathrm{Log}\left(\frac{\rho}{a}\right) \qquad (9)$$

qui est encore une solution de l'équation de Laplace.

Les champs de (9) s'écrivent

$$\varepsilon_\rho = \frac{z}{2\pi\varepsilon_0}\,\frac{1}{\rho}, \qquad E_z = \frac{1}{2\pi\varepsilon_0}\,\mathrm{Log}\left(\frac{\rho}{a}\right). \qquad (10)$$

Le fait que $E_z = 0$ quand $\rho = a$ montre que (9) donne aussi la solution du problème de l'influence de la ligne de densité $\lambda = z$ sur le cylindre conducteur coaxial de rayon $\rho = a$.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) E. Durand, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1583.

MAGNÉTISME. — *La directivité de l'effet Barkhausen des corps ferromagnétiques isotropes dans le cas du cyclage rotationnel.* Note (*) de M. **Jean Bonnefous**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

L'hystérésis des ferromagnétiques isotropes en cyclage rotationnel a fait l'objet d'une Note récente ([1]). Dans le but de compléter les premiers résultats obtenus, une étude de l'effet Barkhausen se produisant au cours d'un même type de cyclage est entreprise.

L'échantillon en forme de disque mince tourne au centre d'une bobine plate dont le plan des spires est normal à l'échantillon. Un champ magnétique uniforme fixe $\vec{H}_A$ est appliqué au disque dans son plan. On sait ([1])

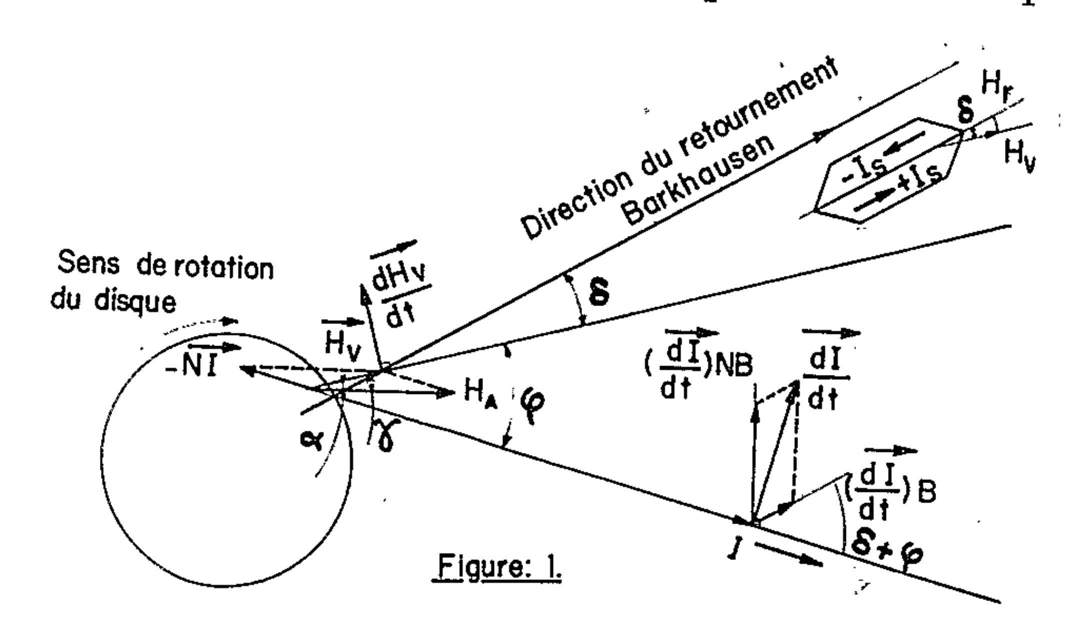


Figure: 1.

que le champ magnétique vrai $\vec{H}_V$ et l'aimantation $\vec{\mathcal{J}}$ prennent alors dans le plan de l'échantillon des directions fixes par rapport à $\vec{H}_A$ faisant entre elles l'angle φ (*fig.* 1).

Au cours de la rotation, les discontinuités Barkhausen induisent des forces électromotrices impulsionnelles dans la bobine. Celles-ci sont amplifiées et observées sur un oscilloscope.

Les observations qualitatives faites pour H_A constant sont les suivantes :

1° Les impulsions électriques recueillies correspondent à un saut de l'aimantation dans un petit volume de matière, le processus pouvant être un déplacement de paroi à 180 ou à 90°.

2° L'intensité de ces impulsions varie fortement avec l'orientation de la bobine. Elle passe par un maximum et un minimum très différents.

3° Il existe des orientations opposées de la bobine pour lesquelles les impulsions sont de sens inverses.

4° Quand l'orientation de la bobine est telle que les impulsions sont d'intensité minimale, on remarque la présence d'impulsions positives et négatives.

Ces observations indiquent que les retournements sont directifs et se font suivant les directions comprises à l'intérieur d'un cône de faible angle

au sommet, le sens de retournement étant celui qui favorise la rotation de $\vec{\mathcal{J}}$ dans le plan du disque supposé fixe.

Il est possible, à l'aide de la bobine orientable de mesurer l'angle γ (*fig.* 1) de l'axe du cône avec le champ $\vec{H}_A$. La connaissance du facteur démagnétisant N et les mesures préliminaires macroscopiques de φ, H_V et $\mathcal{J}$ correspondant à H_A permettent de calculer l'angle α de la figure 1 et de situer

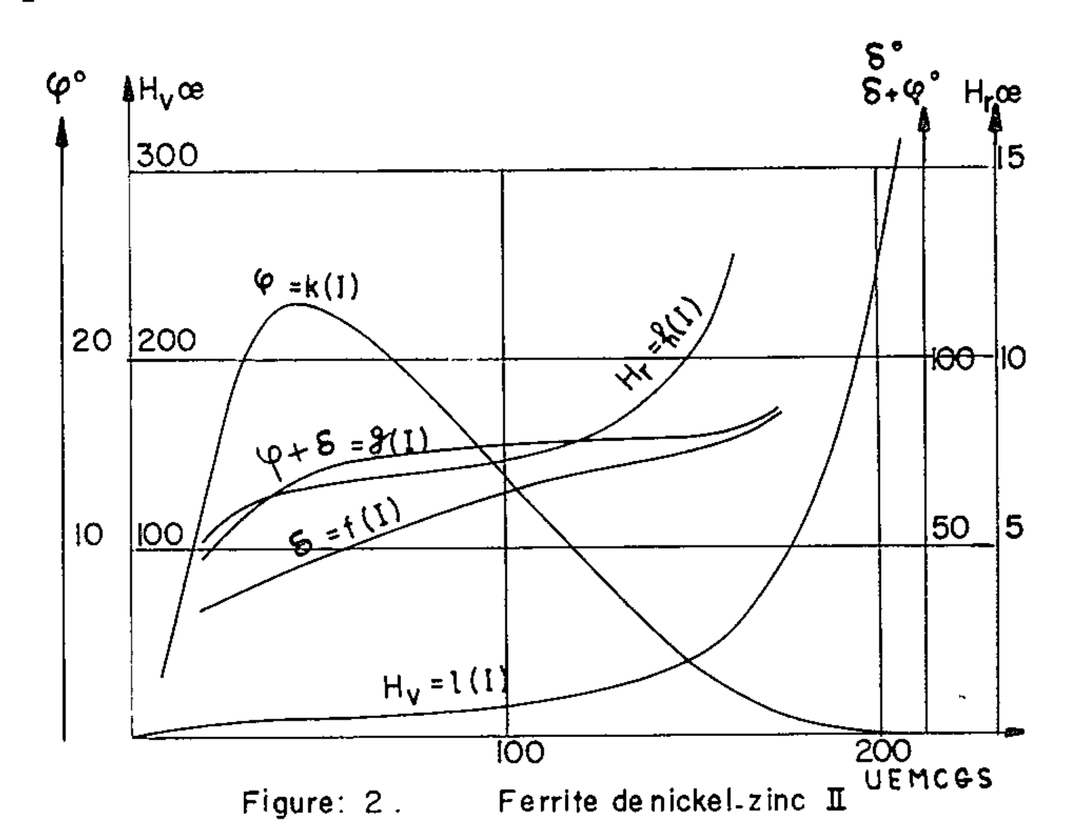
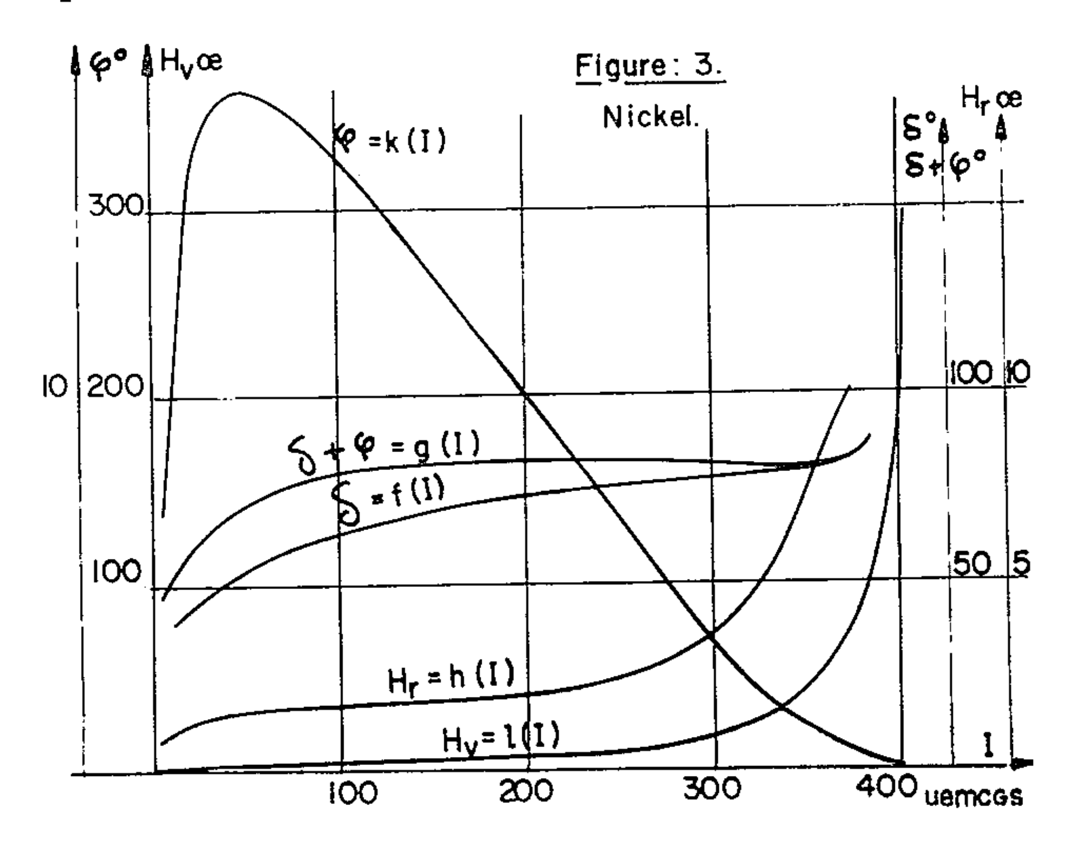


Figure: 2. Ferrite de nickel-zinc II

l'axe du cône de retournement par rapport à $\vec{H}_V$ et $\vec{\mathcal{J}}$ après évaluation des angles $\delta = \gamma - \alpha$ et $\delta + \varphi$.

Les courbes $\delta = f(\mathcal{J})$, $\delta + \varphi = g(\mathcal{J})$ sont données à titre d'exemple dans le cas du nickel recuit et de deux ferrites de nickel-zinc (*fig.* 2, 3 et 4). Elles montrent que la direction du retournement Barkhausen fait toujours



des angles aigus avec $\vec{H}_V$ et $\vec{\mathcal{J}}$ et que ces angles augmentent quand on se rapproche de la saturation.

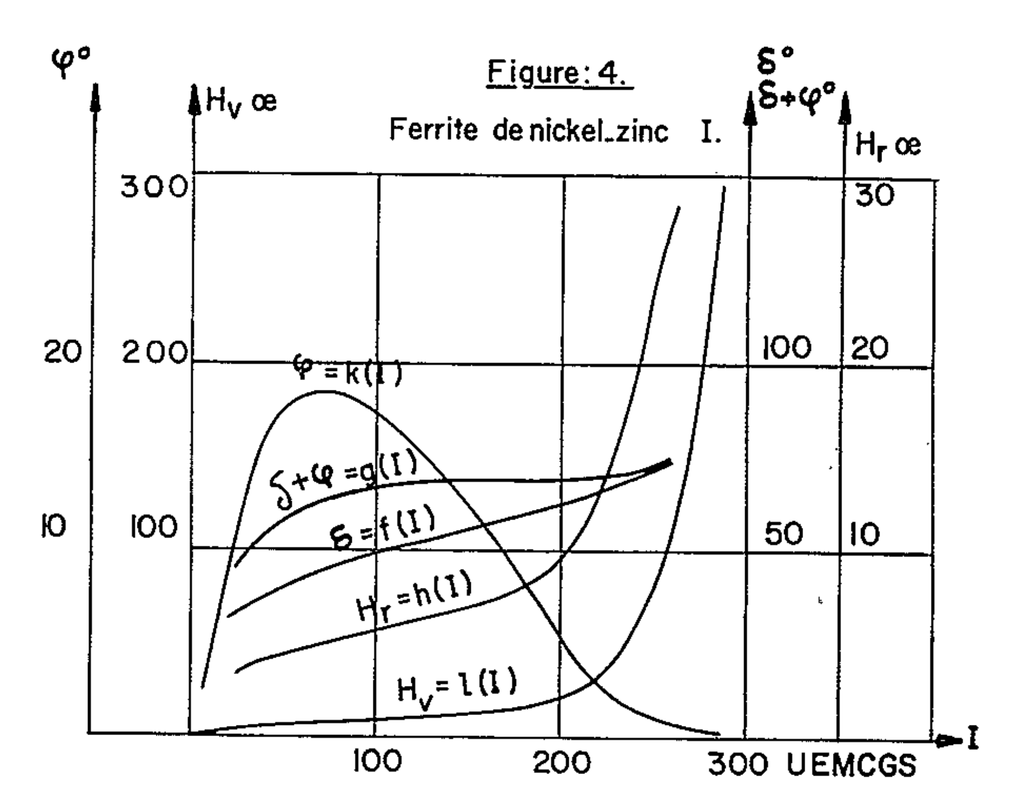
La cinématique du vecteur aimantation $\vec{\mathcal{J}}$ peut alors se schématiser comme sur la figure 1.

Le vecteur $\overrightarrow{d\mathcal{J}}/dt$ normal à $\vec{\mathcal{J}}$ admet deux composantes :

1° Une composante Barkhausen $(\overrightarrow{d\mathcal{J}}/dt)_B$ qui fait l'angle aigu $\delta + \varphi$ avec $\vec{\mathcal{J}}$.

2° Une composante non Barkhausen $(\overrightarrow{d\mathcal{J}}/dt)_{NB}$ qui englobe la partie réversible de $\overrightarrow{d\mathcal{J}}/dt$ et peut être aussi une composante d'hystérésis visqueuse ou de traînage, mais ne faisant pas intervenir de retournement Barkhausen.

Quand H_V varie depuis de faibles valeurs jusqu'à la saturation de l'échantillon, les composantes $(\overrightarrow{d\mathcal{J}}/dt)_B$ et $(\overrightarrow{d\mathcal{J}}/dt)_{NB}$ se rapprochent de $\overrightarrow{d\mathcal{J}}/dt$. La composante $(\overrightarrow{d\mathcal{J}}/dt)_B$ tend à disparaître et à faire place à $(\overrightarrow{d\mathcal{J}}/dt)_{NB}$ qui devient purement réversible en phase avec $\overrightarrow{dH_V}/dt$ quand la saturation est atteinte.



Il est également possible de calculer la composante $H_r = H_V \cos \delta$ de $\vec{H}_V$ suivant la direction moyenne de retournement (*fig.* 1), autrement dit, le champ critique moyen de déclenchement des processus irréversibles. Les résultats sont donnés sous forme de courbes $H_r = h(\mathcal{J})$.

Le tableau ci-dessous relatif à diverses substances montre la coïncidence entre les valeurs de H_r dans le domaine non saturé des courbes d'aimantation rotationnelle et celles du champ coercitif H_c. Ceci nous paraît une confirmation de la théorie du champ coercitif et sera examinée d'une façon plus quantitative dans une publication ultérieure.

	H_r (Oe).	H_c (Oe).
Nickel	0,7-2,3	0,9
Ferrite Ni-Zn (I)	3,3-6,3	3,8
» » (II)	5,2-7;8	6,8

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1706.

MAGNÉTISME. — *Procédé de déphasage uniforme applicable à l'étude à l'oscilloscope des propriétés des couches minces magnétiques.* Note (*) de M. **Stanislas Petit**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié le transfert du signal recueilli à partir d'une couche mince magnétique placée dans un champ alternatif. Le pont de Wheatstone constitué par six résistances égales a été décrit comme type d'une structure linéaire permettant la transmission sans déphasage du signal et une sensible réduction du bruit.

En fait, les forces électromotrices parasites ne peuvent être, par construction, rigoureusement les mêmes en amplitude et en phase [([2]), ([3])], et il subsiste dans la branche « différence » du pont un résidu dont l'influence sur la forme du signal observé à l'oscilloscope dépend des caractéristiques de la chaîne amplificatrice.

Un moyen permettant de n'observer sur l'écran de l'oscilloscope que le signal utile, intégré ou non, consiste en principe à utiliser un amplificateur différentiel, mais encore faut-il pouvoir assurer, en cours de mesure, un équilibrage « dynamique » des tensions de bruits appliquées aux deux grilles d'entrée. Aussi avons-nous prévu une chaîne auxiliaire de caractéristiques identiques à celles de la chaîne de mesure pour attaquer la grille de réjection.

Le procédé que nous avons étudié consiste à déphaser uniformément les composantes d'un signal quelconque défini par un spectre limité, en reportant l'opération de déphasage sur une onde pure au moyen d'une double modulation. Le principe du fonctionnement est illustré schématiquement sur la figure.

Soient :

$$y_{e_1} = a_1 \sin(\omega t + \varphi_1), \qquad y_{e_2} = a_2 \sin(\omega t + \varphi_2),$$

les expressions des composantes de pulsation ω des signaux appliqués en e_1 et e_2.

Pour la voie $e_1\,s_1$, M_1 et M'_1 représentent deux modulateurs doublement équilibrés, polarisés au moyen d'une source P de pulsation Ω avec, entre eux, un déphasage ψ_1 réglable en D_1. La valeur de Ω est choisie en fonction du spectre limité à transmettre, et les filtres passe-bande-inférieure correspondants sont représentés en F_1 et F'_1.

Il en est de même pour la voie $e_2\,s_2$ avec un déphasage ψ_2.

Dans ces conditions, les composantes de pulsation ω ont, en s_1 et s_2, des expressions de la forme

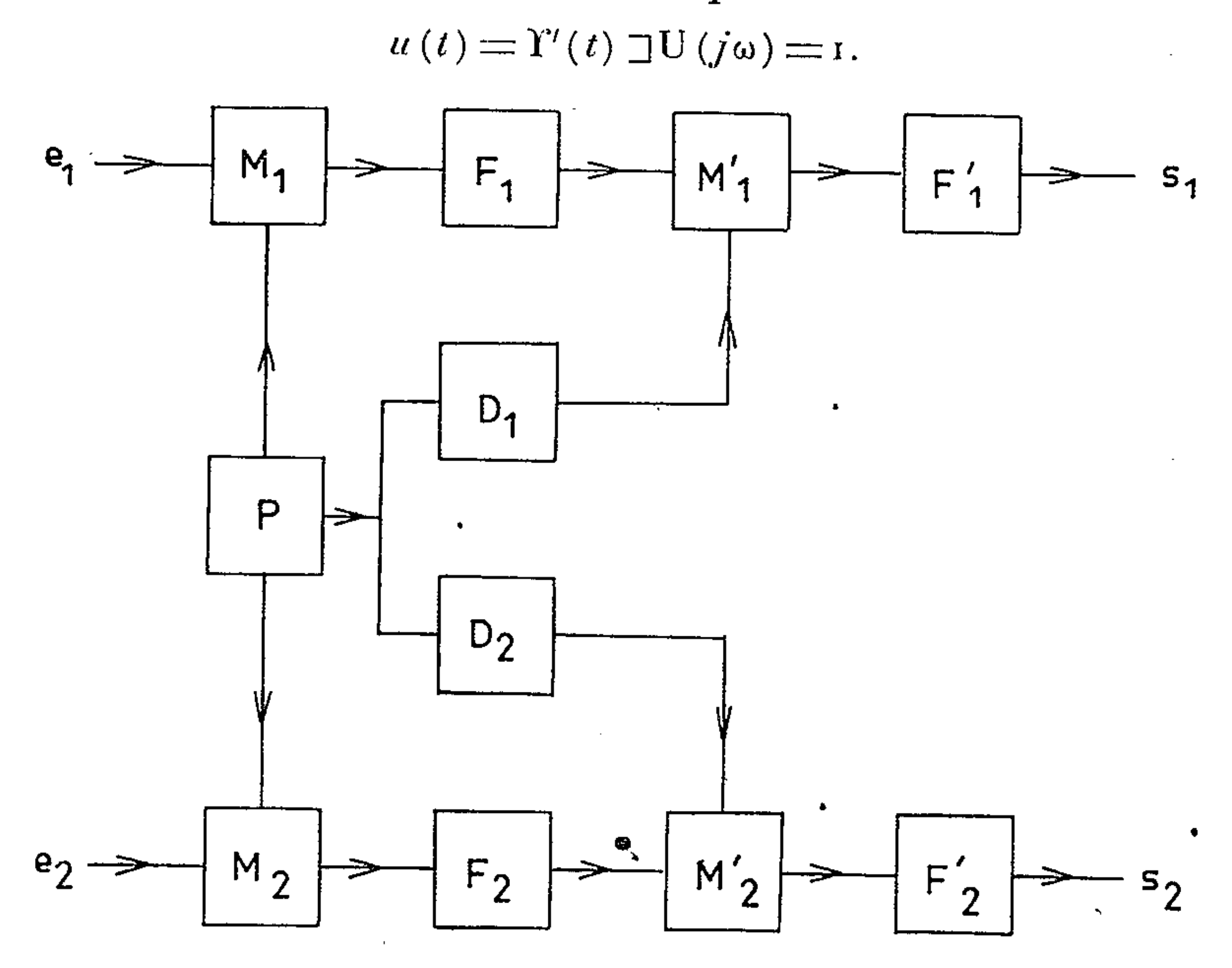
$$y_{s_1} = k_1 a_1 \sin(\omega t + \varphi_1 + \varphi + \psi_1),$$
$$y_{s_2} = k_2 a_2 \sin(\omega t + \varphi_2 + \varphi + \psi_2).$$

Il est ainsi possible, dans le cas de l'équilibrage d'un amplificateur différentiel, de régler indépendamment les amplitudes et le déphasage des composantes telles que y_{e_1} et y_{e_2}.

Le taux de réjection (et par conséquent le rapport signal/bruit) sera d'autant plus élevé que l'identité des spectres et des deux chaînes, de mesure et auxiliaire, sera plus parfaite.

Le procédé de déphasage uniforme permet également de résoudre le problème de l'intégration linéaire d'un signal. En effet, si nous considérons, comme dans la Note précitée [1], le cas extrême où le signal $u(t)$ est l'impulsion-unité, son image $U(j\omega)$ est un spectre continu dont les composantes ont mêmes amplitudes et mêmes phases :

$$u(t) = \Upsilon'(t) \sqsupset U(j\omega) = 1.$$



Le signal intégré $v(t)$ a pour image $V(j\omega)$, telle que

$$v(t) = \Upsilon(t) \sqsupset V(j\omega) = \frac{1}{j\omega}.$$

Les composantes de $v(t)$ ont leurs amplitudes inversement proportionnelles à ω et présentent par rapport à celles de $u(t)$ un déphasage uniforme de $\pi/2$.

En fait, dans le cas d'un temps faible, mais non nul, du renversement de l'aimantation, on a affaire à un signal à spectre limité, dont le développement en série de Fourier s'écrit

$$u(t) = k\omega(\sin\omega t - \sin 3\omega t + \sin 5\omega t - \ldots).$$

Son passage dans un déphaseur uniforme de $\pi/2$ et un égaliseur d'affaiblissement proportionnel à ω le transforme en un signal $v(t)$ pratiquement rectangulaire ayant pour développement en série de Fourier :

$$v(t) = K\left(\cos\omega t - \frac{1}{3}\cos 3\omega t + \frac{1}{5}\cos 5\omega t - \ldots\right).$$

L'utilisation du procédé de déphasage uniforme à l'intégration linéaire d'un signal et à l'équilibrage des bruits répond à l'ensemble des conditions qui ne peuvent être remplies simultanément avec les systèmes connus [(2), (3)].

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) S. Petit, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3320.

(2) D. D. Strassberg, *M. I. T. Lincoln Lab.*, 1959, G. R. 51-10.

(3) H. J. Oguey, *Rev. Sc. Instr.*, 31, 1960, p. 701-709.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Influence de la fréquence sur diverses propriétés électromagnétiques des métaux et des lames métalliques minces.* Note (*) de M. **Marcel Gourceaux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Tant qu'on peut expliquer les variations de l'indice de réfraction complexe d'un métal (à l'état massif ou en couche mince) en fonction de la fréquence par l'inertie des électrons de conduction, la formule suivante s'applique :

$$(1) \qquad (n - jk)^2 = \left(1 - \frac{4\pi A \sin\varphi}{\omega}\right) - j\,\frac{4\pi A \cos\varphi}{\omega},$$

φ représentant le retard du courant sur le champ sinusoïdal appliqué, fonction croissante de la fréquence N (à partir de N_0, φ cesse d'être négligeable). La présente Note a deux objectifs :

1° Montrer que cette conception simple de la fonction $n - jk$ permet de traiter de la même manière des problèmes considérés comme bien différents, regroupant ainsi des indications précédemment données dans diverses Notes [(1), (2), (3), (4)].

2° Signaler de nouvelles applications.

Suivons les variations de n et de k en fonction de φ. Tant que $\varphi = 0$, on a $(n - jk)^2 = 1 - j(4\pi A/\omega)$. On peut alors négliger 1 et poser $n \simeq k$, approximation classique pour les métaux aux hyperfréquences. Ensuite, n décroît et s'annule pour $\varphi = \pi/2$ (réflexion totale), puis croît tandis que k décroît et s'annule pour $\varphi = 3\pi/2$ (transparence). Si la quantité $\omega/4\pi A$, longtemps faible mais continuellement croissante, a alors dépassé la valeur 1, k va désormais rester faible : c'est le cas des métaux alcalins dont la transparence dans l'ultraviolet se trouve ainsi expliquée d'une manière beaucoup plus conforme à l'expérience que par la théorie (restée classique) de la fréquence-coupure [(2), (3), (4)].

Supposons maintenant qu'au-delà de $\varphi = 3\pi/2$, la quantité $\omega/4\pi A$ soit encore inférieure à l'unité; k va pouvoir reprendre des valeurs notables tandis que n va décroître et s'annuler pour $\varphi = 5\pi/2$. Avant de nous livrer à la recherche des conditions d'observation de ces phénomènes, notons que (1) donne

$$(2) \qquad 2nk = \left|\frac{4\pi A \cos\varphi}{\omega}\right|.$$

Lorsque φ varie de $3\pi/2$ à $5\pi/2$, on voit que le produit $2\,nk$ varie de zéro initial à zéro final en passant par un unique maximum. Du moment que la signification physique de φ en tant que fonction croissante de la fréquence peut être conservée suffisamment loin, ce maximum est un phénomène *général*, mais il est clair qu'il sera d'autant plus net que A sera élevé, ce qui nous conduit à examiner le cas d'un métal très bon

conducteur, comme l'argent, pour lequel existe une importante documentation expérimentale.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé [(1), (4)], l'argent massif n'obéit plus à la formule (1) avec φ fonction croissante de la fréquence si la longueur d'onde devient inférieure à 3 200 Å, de sorte que, pour l'argent massif, φ ne peut dépasser la valeur π (environ). Pour obtenir quand même avec l'argent les phénomènes espérés, nous ferons [(1), (4)] une remarque qui synthétise les études optiques et électriques faites sur les couches minces métalliques : en raison du phénomène dit des écarts à la loi d'Ohm, les couches minces métalliques lacunaires ont une conductivité variable avec le champ constant appliqué. Lorsque ce champ devient rapidement variable, ces couches ont donc davantage tendance à être soumises à l'effet d'inertie des électrons de conduction que le métal massif correspondant. Nous pouvons donc espérer qu'avec des couches minces lacunaires d'argent, l'angle φ pourra atteindre et dépasser suffisamment $3\pi/2$ pour que se produisent les phénomènes prévus.

En renvoyant à une précédente Note (4) pour une première vérification expérimentale de cette hypothèse, attachons-nous maintenant au phénomène suivant : maximum du produit $2\,nk$ quand φ peut dépasser suffisamment $3\pi/2$; effectivement, ce maximum a été nettement mis en évidence par l'expérience (5).

En interprétant le précédent raisonnement, on pourrait penser que φ varie d'autant plus vite en fonction de la fréquence que la lame employée est plus lacunaire et que, par suite, la longueur d'onde correspondant au maximum de $2\,nk$ sera d'autant plus forte que l'épaisseur est plus faible. L'expérience (5) donne de façon très nette le résultat contraire : c'est que plus une lame est très mince, plus elle se rapproche d'une lame d'épaisseur nulle; ses constantes optiques ne peuvent guère s'écarter de $n = 1$ et $k = 0$ de sorte que la variation de φ au-delà de $3\pi/2$ se trouve d'autant plus ralentie que la lame est mince (afin notamment d'éviter que φ n'atteigne les environs de 2π, ce qui conduirait à $n = k$).

Enfin, remarquons que nous avons surtout considéré dans la présente Note le cas $\varphi > 3\pi/2$; si φ est compris entre $\pi/2$ et $3\pi/2$, la formule (2) rend également évidente la nécessité d'un maximum unique de $2\,nk$ dans cet intervalle.

Cette conclusion doit pouvoir être vérifiée expérimentalement sur une lame d'argent de quelques millimicrons d'épaisseur dans le proche infrarouge.

(*) Séance du 8 octobre 1962.
(1) M. Gourceaux, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2461.
(2) M. Gourceaux, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1338.
(3) M. Gourceaux, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2020.
(4) M. Gourceaux, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2176.
(5) G. Rasigni et P. Rouard, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 211.

(Laboratoire de Physique des Couches minces, Mont-Saint-Aignan, Rouen.)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Altération du* TiO_2 *au cours d'examens en microscopie électronique.* Note (*) de MM. **Jean-Baptiste Donnet**, **Georges Filosof** et Mlle **Jacqueline Jaeger**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Il est connu que les observations au microscope électronique peuvent être faussées par l'action du bombardement électronique, qui provoque des élévations de températures locales et instantanées qui peuvent être notables ([1]).

C'est ainsi qu'il a été montré que la plupart des métaux pouvaient fondre ou se sublimer dans le microscope électronique [([2]), ([3])], qu'il pourrait aussi y avoir sublimation ou fusion d'halogénures ou de WO_3 [([4]), ([5])] et MgO ([6]); enfin récemment des observations intéressantes ont été rapportées sur la cassitérite et le stannate de calcium ([7]).



Fig. 1. — Cristaux de TiO_2. (G × 50 000.)

A l'occasion d'une série d'examens au microscope électronique OPL d'échantillons commerciaux de TiO_2 du type rutile, constitués par des particules dont les dimensions sont de l'ordre de 2 000 Å et dont l'allure est donnée par la figure 1, on observe que sous 100 kV certaines particules changent lentement de forme, comme le montre la figure 2, puis coulent littéralement sur le film support qui était un film de carbone.

Le TiO_2 fondu se rassemble en amas ou gouttelettes dont la forme finale devient sphérique en quelques secondes et que montre la figure 3.

Si l'on poursuit l'irradiation, certaines de ces gouttelettes disparaissent brusquement du champ d'observation, vraisemblablement arrachées du film support par des effets électrostatiques.

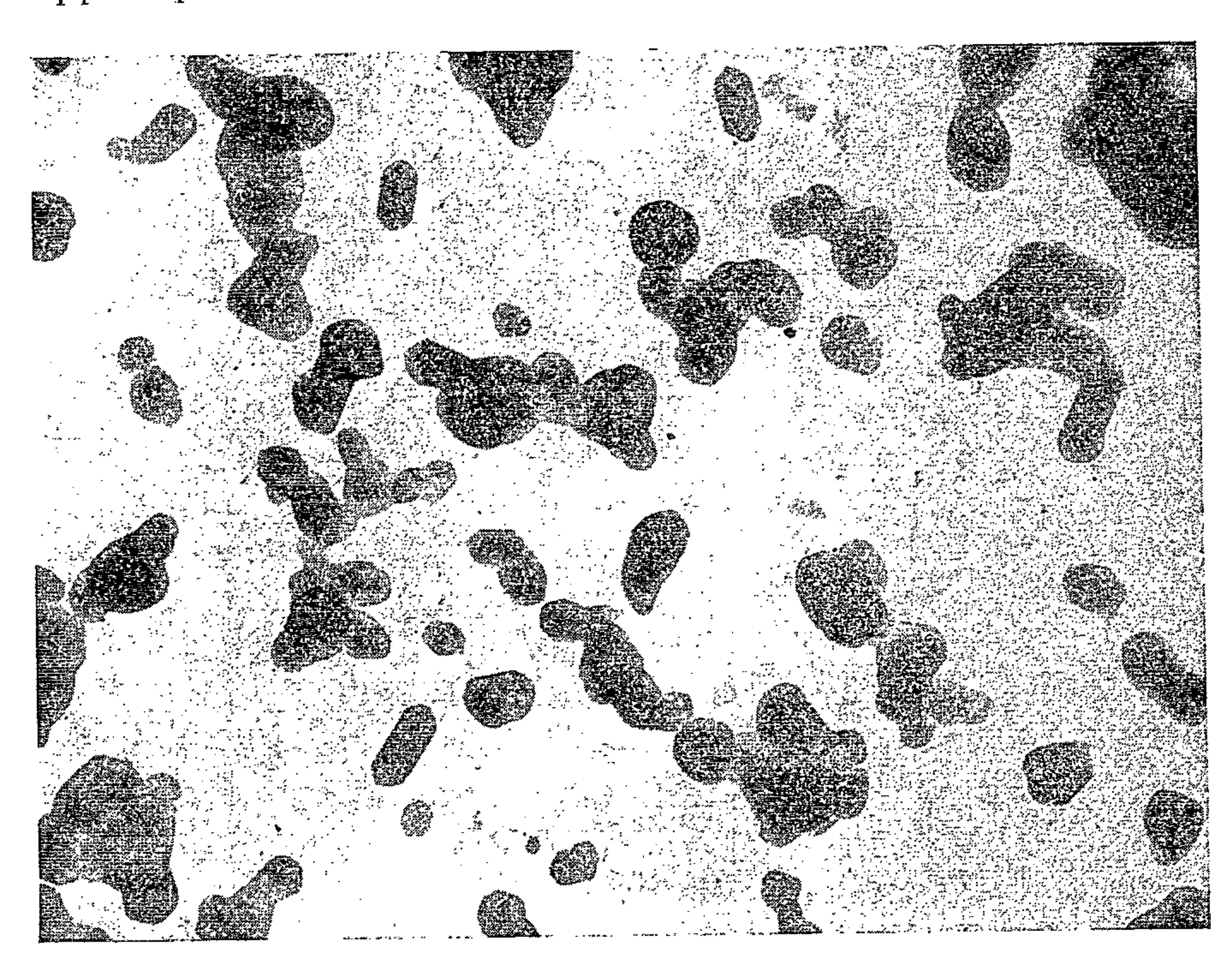


Fig. 2. — Début de fusion du TiO_2 sous 100 kV. (G × 50 000.)

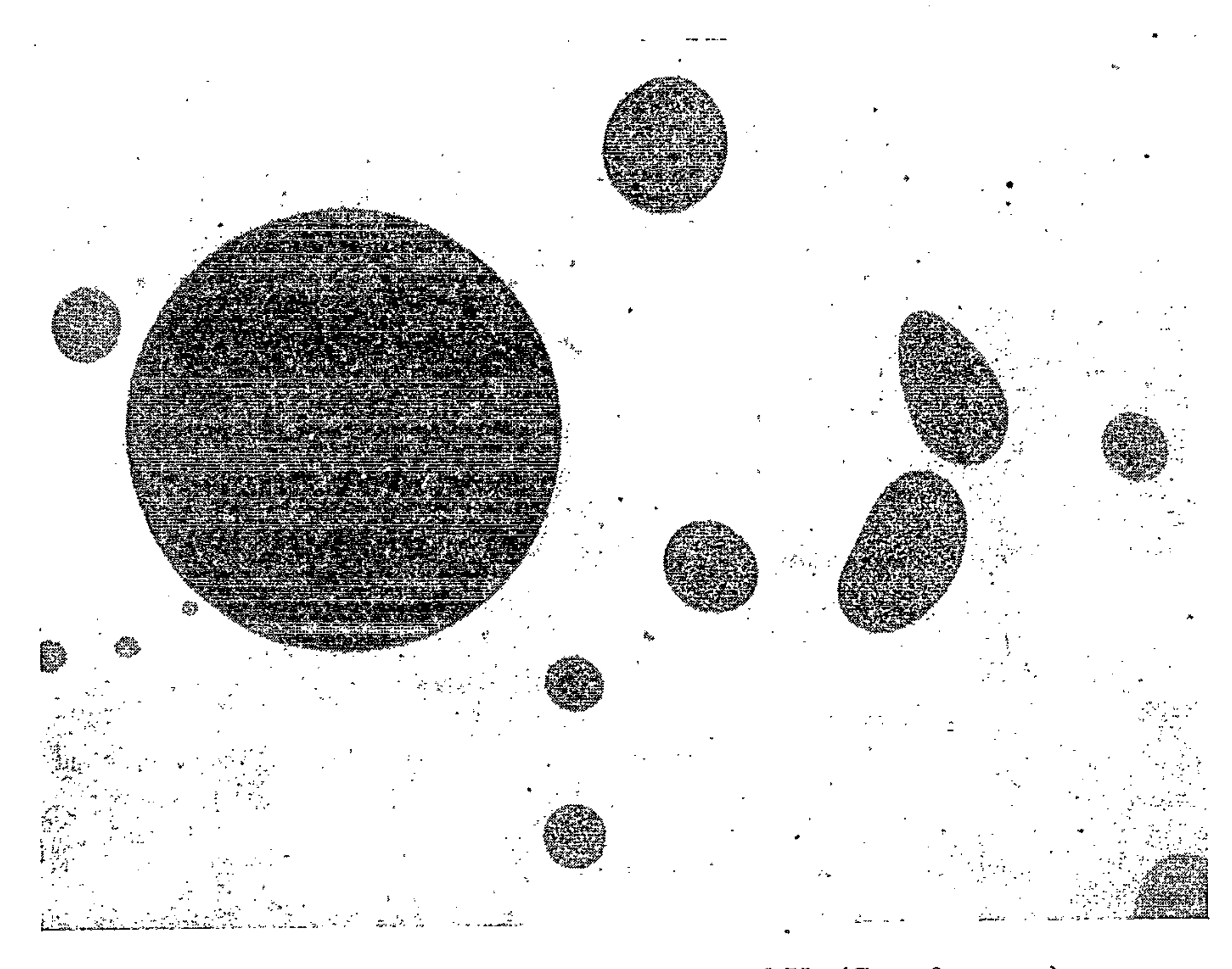


Fig. 3. — Fusion du TiO_2 sous 100 kV. (G × 300 000.)

Si l'on cesse l'irradiation pour laisser refroidir les gouttelettes liquides, elles se transforment en amas solides sur lesquels on peut observer un diagramme tel que celui représenté par la figure 4. Ce diagramme du type Debye-Scherrer est vraisemblablement dû à la recristallisation désordonnée qui s'est produite au cours du refroidissement.

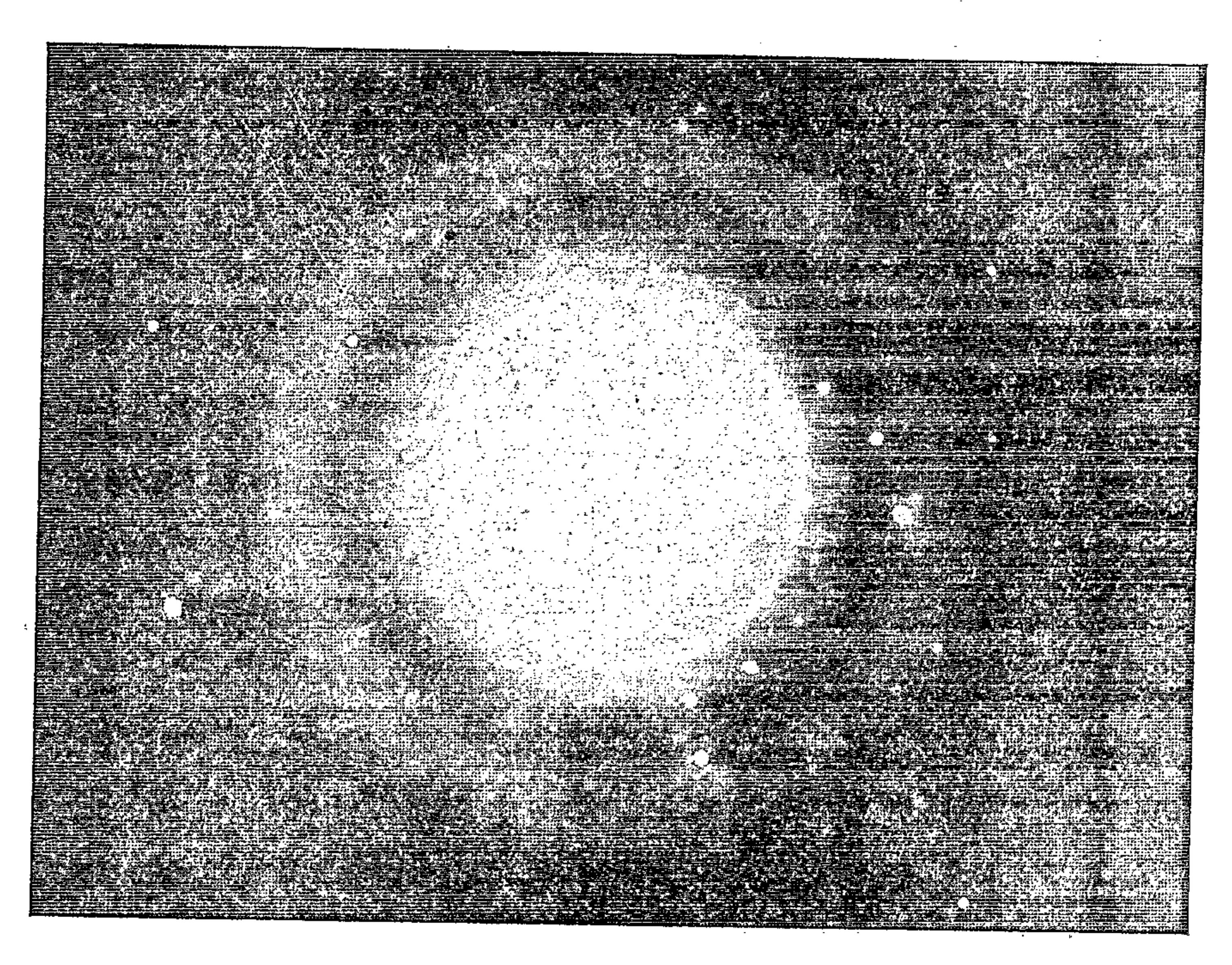


Fig. 4. — Diffraction du TiO_2 après fusion.

Il faut noter que les échantillons de TiO_2 sur lesquels nous avons fait les observations qui précèdent sont des produits commerciaux. Il est donc possible que le point de fusion soit notablement abaissé par les impuretés. On remarquera également que la fusion des cristaux de TiO_2 ne s'observe qu'après une irradiation assez prolongée, et que certains échantillons sont beaucoup plus sensibles que d'autres à ce phénomène.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) LIESEGANG, *Proc. Inter. Conf. on Electron Microscopy*, Roy. Soc., Londres, 1956, p. 176-184.

(2) H. FORESTIER, CH. HAASSER, M. UHL et J. BOISSIER, *Ier Congrès de Microscopie électronique*, Paris, *Ed. Revue d'Optique*, 1953, p. 398-402.

(3) B. GALE et K. F. HALE, *Brit. J. Appl. Phys.*, 12, 1961, p. 115-117.

(4) E. F. BURTON, R. S. SENNETT et S. G. ELLIS, *Nature*, 160, 1947, p. 565-567.

(5) J. H. L. WATSON et L. E. PREUSS, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 904-907.

(6) E. KINDER, *Naturwiss.*, 34, 1947, p. 23-24.

(7) P. SELME et O. CROISSANT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 564.

(*École Supérieure de Chimie, Mulhouse.*)

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Premiers essais de microanalyse par émission ionique secondaire.* Note (*) de MM. **Raymond Castaing** et **Georges Slodzian**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Une optique corpusculaire convenable permet d'utiliser les ions secondaires caractéristiques émis par un échantillon lors de sa pulvérisation cathodique pour former l'image de la surface de cet échantillon. On obtient une image séparée pour chaque type d'ion; chacune des images représente la distribution superficielle de l'élément correspondant.

Des expériences préliminaires, décrites dans une Note antérieure ([1]), montraient la possibilité d'utiliser les ions secondaires caractéristiques arrachés à une cible par pulvérisation cathodique pour former l'image agrandie de la surface de l'objet pulvérisé. Nous avons indiqué par ailleurs ([2]) comment il serait possible d'obtenir pour chaque élément composant l'échantillon une image donnant la distribution superficielle de cet élément. Rappelons brièvement sur quels principes fonctionne l'appareil que nous venons de réaliser.

Un faisceau d'ions positifs, d'énergie 10 keV, frappe la surface d'un échantillon et arrache diverses particules parmi lesquelles figurent en proportion notable des ions positifs caractéristiques des éléments qui composent la cible. Ces « ions secondaires », animés de faibles vitesses initiales, sont accélérés et focalisés en une image I_0 de la surface par une lentille électrostatique « à immersion » L. Cette image I_0 est formée par la superposition d'un ensemble d'images élémentaires transportées par les différents types d'ions issus de la cible. Ce sont ces « images composantes » que nous nous sommes proposé de séparer à l'aide d'un prisme magnétique; chacune d'elles transporte avec elle la carte de distribution à la surface de l'échantillon de l'élément ou de l'isotope correspondant.

Le prisme que nous avons utilisé fait tourner les trajectoires ioniques de 90°. L'incidence et la sortie obliques du faisceau d'ions par rapport aux faces polaires confèrent au prisme magnétique des propriétés de focalisation dans les deux directions perpendiculaires à l'axe du faisceau; il existe notamment un couple de points stigmatiques ([3]) qu'on utilise pour former du « cross-over » C de la lentille L un « cross-over » image C′, pupille de sortie du système lentille L-prisme (*fig.* 1). Au niveau de C′ est disposée une fente de sélection qui ne laisse passer que les ions dont le rapport e/m correspond à la valeur choisie pour l'induction magnétique. Ainsi se trouve sélectionnée une des composantes de l'image I_0; elle joue le rôle d'objet virtuel pour le prisme qui en donne une image virtuelle astigmatique; les trajectoires provenant d'un point de l'objet s'appuient à la sortie sur deux focales, l'une radiale I'_0 parallèle au champ magnétique, l'autre axiale I''_0 qui lui est perpendiculaire.

En toute rigueur, il n'en serait ainsi que si les trajectoires ioniques étaient rigoureusement monocinétiques; or, malgré la présence d'un diaphragme au « cross-over » de la lentille L, les ions secondaires présentent une légère dispersion d'énergie; il en résulte à la sortie du prisme une dispersion en éventail des trajectoires ioniques qui s'appuient sur une « focale chromatique » virtuelle I_c parallèle au champ magnétique ([3]); d'où un étalement inacceptable des points image dans le plan radial. Ce défaut peut être toutefois supprimé si l'on s'arrange pour que la focale radiale I'_0 se forme au niveau de la focale chromatique I_c. Un simple correcteur d'astigmatisme permet alors d'amener en coïncidence les focales

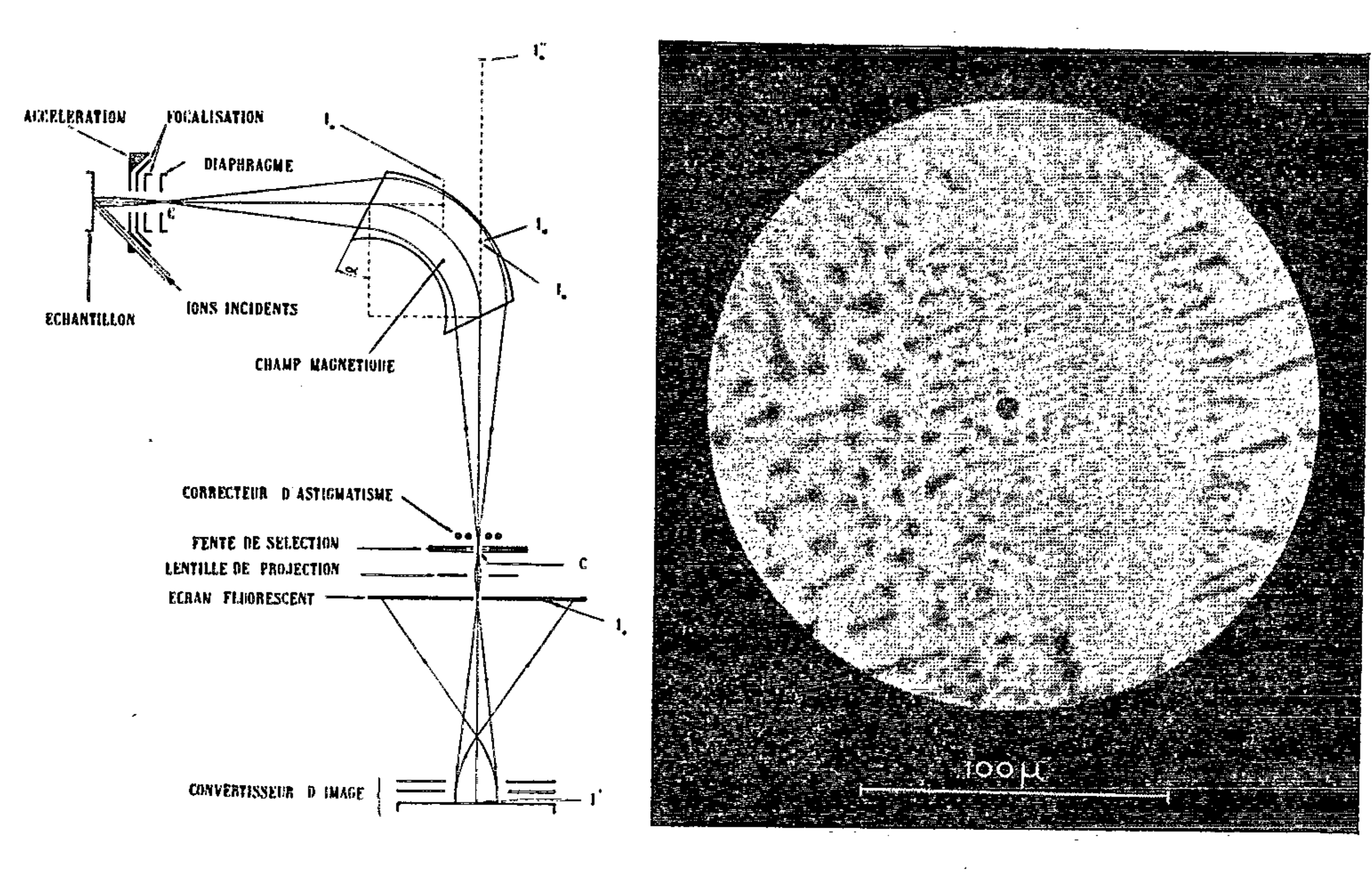


Fig. 1. Fig. 2.

I'_0, I_c et I''_0 et d'obtenir l'image composante choisie sous forme d'une image virtuelle stigmatique et achromatique. Cette image est reprise par une sorte de téléobjectif électrostatique qui en donne une image réelle I' projetée sur la cathode d'un convertisseur d'image ions-électrons ([4]). Le convertisseur donne enfin de l'image ionique I' une image électronique I_E sur l'écran fluorescent E. L'image I_E est observée par une fenêtre latérale, grâce à un miroir. Sa luminosité est généralement suffisante, malgré un grossissement total de l'ordre de 300, pour qu'on puisse la photographier commodément de l'extérieur. A titre d'illustration, la figure 2 représente la carte de distribution de l'aluminium ainsi obtenue sur un alliage Al-Mg-Si brut de fonderie. Les figures 3 *a*, *b* et *c*, qui correspondent à une autre plage du même échantillon, représentent les images de distribution respectives, sur une même région de l'alliage, des éléments ^{24}Mg, ^{27}Al et ^{28}Si; on notera la précipitation de la phase Mg_2Si et une importante ségrégation de silicium.

Lorsqu'il ne s'agit pas d'éléments très voisins ou d'isotopes, l'interprétation quantitative des images de distribution est beaucoup plus complexe que celle des images obtenues par balayage avec un microanalyseur à sonde électronique. Mais cette difficulté est largement compensée par de nombreux avantages : la méthode s'applique particulièrement bien aux éléments très légers; le pouvoir séparateur des images n'est

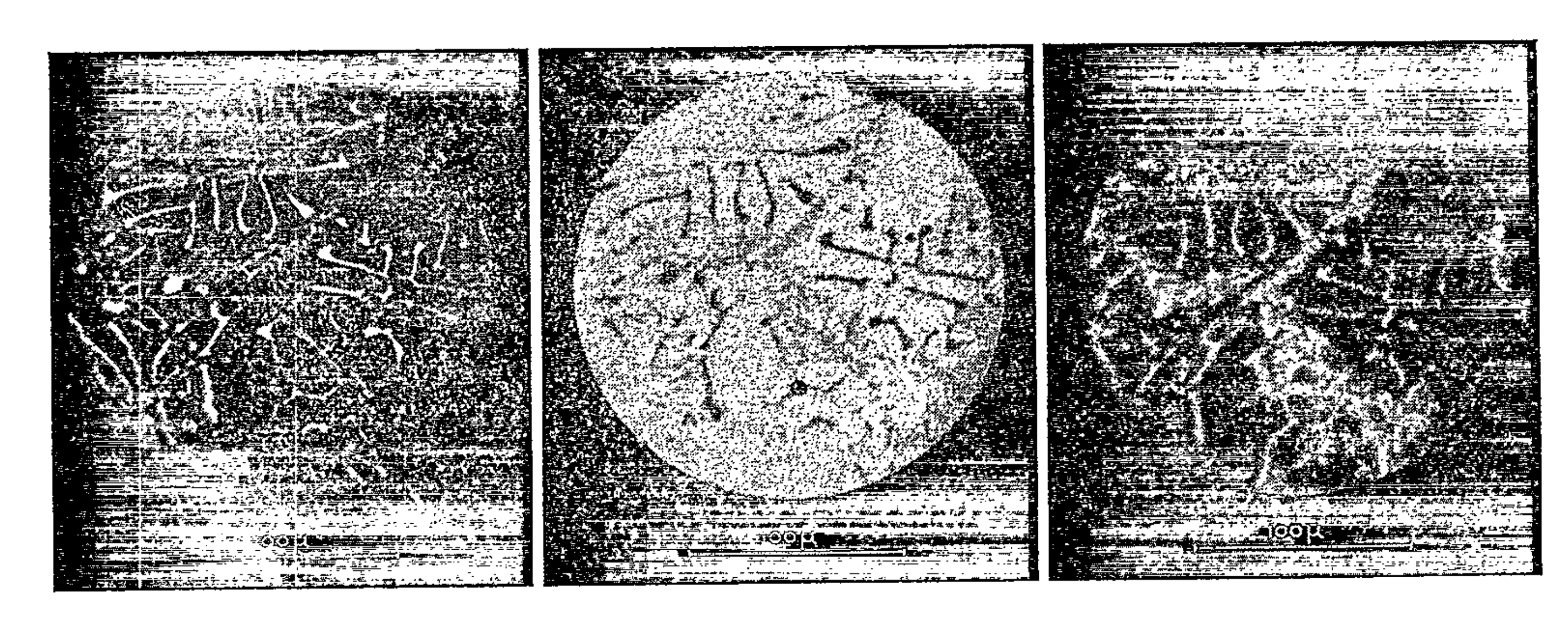


Fig. 3 *a*. Fig. 3 *b*. Fig. 3 *c*.

limité que par le caractère destructif de l'analyse et la limite, qui dépend de l'échantillon observé, se situe par exemple au voisinage de 0,03 μ pour un échantillon d'aluminium. Quant au pouvoir de résolution « en profondeur », il peut atteindre quelques millièmes de micron et la méthode semble parfaitement adaptée aux études de surface. Enfin, il s'agit d'une analyse isotopique, qui permettra par exemple d'aborder les problèmes d'autodiffusion dans le cas où la méthode des traceurs est inapplicable par suite de l'inexistence d'un isotope radioactif.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) R. Castaing, B. Jouffrey et G. Slodzian, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1010.

(2) R. Castaing et G. Slodzian, *Proc. Eur. Reg. Conf. on Electron Microscopy*, Delft, 1, 1960.

(3) J. F. Hennequin, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, février 1960.

(4) B. Jouffrey, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, juin 1960.

(*Laboratoire de Physique des Solides,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Vitesse du front d'ionisation dans une colonne de néon excitée par ultra hautes fréquences à une extrémité.* Note de MM. Claude Maleval et Jean Collomby, transmise par M. Camille Gutton.

Un train d'ondes U. H. F. à 3 GHz, durant 1 μs, ionise fortement quelques centimètres cubes de néon, à l'extrémité d'un tube. La frontière libre de ce volume excité avance à une vitesse de l'ordre de 10^3 km/s, qu'on a étudiée en fonction de la pression. Pour une fréquence f d'excitation donnée, une pression caractéristique p_c apparaît, de part et d'autre de laquelle la vitesse V du front obéit à des lois différentes.

1. Lorsqu'on introduit l'extrémité d'un tube rempli de néon à basse pression dans une ouverture pratiquée dans un guide parcouru par des trains d'ondes ultra hautes fréquences, on constate que le tube s'illumine sur une grande longueur.

Or, le champ électromagnétique rayonné par l'ouverture, en l'absence du tube, est négligeable et ne peut expliquer l'illumination du tube lorsque celui-ci est présent. Par contre, on constate expérimentalement que le champ à haute fréquence est guidé par la colonne ionisée comme par un corps conducteur, le champ existant à l'extrémité de cette colonne est suffisant pour provoquer l'ionisation du gaz neutre en avant du front. Cette progression de l'ionisation s'effectue avec une vitesse limitée, de l'ordre de 1 000 km/s. Les mesures que nous allons décrire permettent de déterminer cette vitesse.

Un magnétron oscille à 3 200 MHz, en régime d'impulsions de durées égales à 1 μs répétées 300 fois par seconde. La puissance instantanée, de l'ordre de 0,5 MW, est fournie à un guide rectangulaire terminé à une extrémité par une charge adaptée. Le guide est percé au milieu de son grand côté par un trou de 18 mm de diamètre. Les tubes à gaz raréfié pénètrent dans le guide par cet orifice avec des embouts identiques. Ces tubes ont hors du guide des diamètres intérieurs de 28, 9 et 4 mm, et une longueur de 1,10 m. Le long de la colonne ionisée, on peut déplacer une sonde électrique mesurant le champ de haute fréquence et une cellule photomultiplicatrice sensible à l'illumination du tube. Ces deux appareils sont reliés par des amplificateurs convenables à un oscilloscope de mesure à double trace. Son balayage est commandé par le générateur d'impulsions déclenchant le magnétron, avec un décalage mutuel réglable. Tous les circuits électriques sont soigneusement protégés du rayonnement U. H. F. par des doubles blindages.

2. Des mesures effectuées à différentes distances x du guide, il ressort que :

1° Le retard τ après lequel le passage du front est signalé par les deux appareils est le même.

2° Selon la pression les courbes $\tau(x)$ sont des deux types représentés par les figures 3 *a* et 3 *b*.

Le type 3 *a* est une droite d'où l'on déduit la vitesse V d'avancement du front et le retard à l'allumage avec précision.

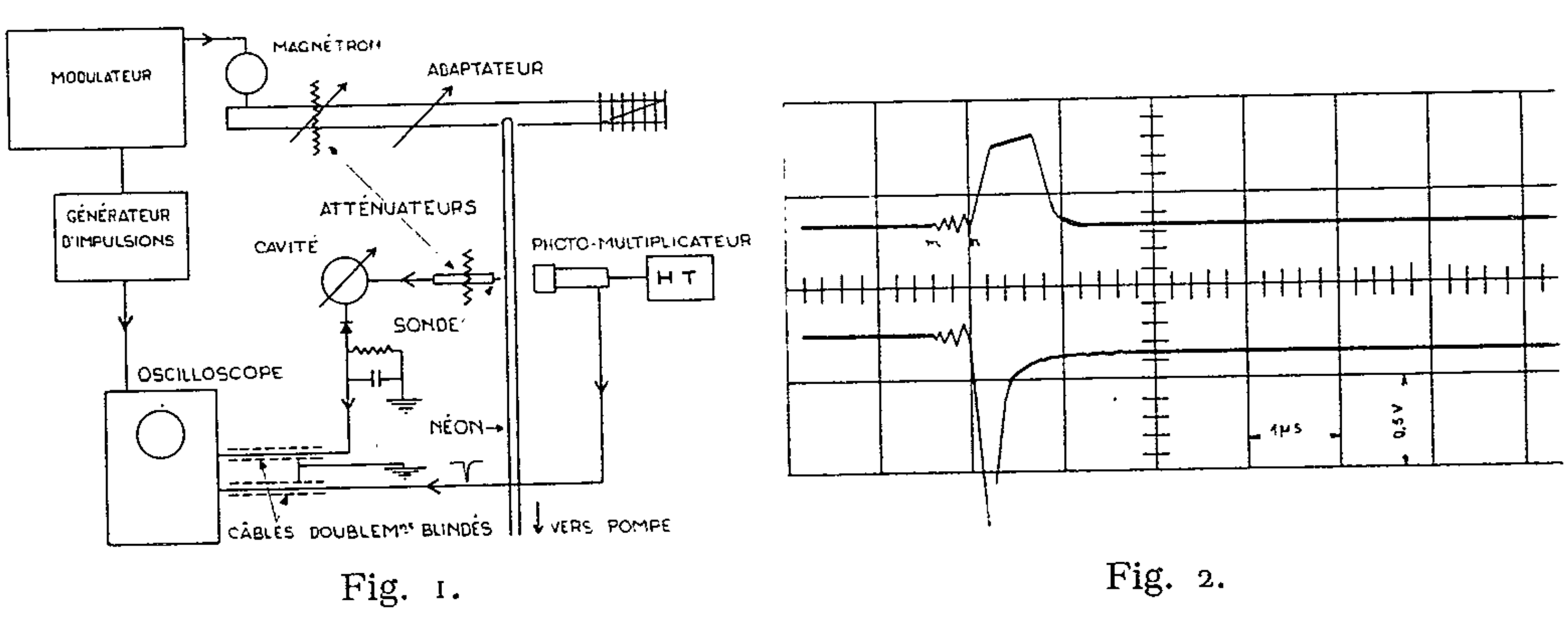


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 2. — *En haut :* Impulsion U. H. F. captée par la sonde électromagnétique.
En bas : Signal du photomultiplicateur.

m, début de l'impulsion dans le guide; *n*, arrivée de l'impulsion à l'abscisse x observée; $mn = \tau$, pendant l'intervalle de temps correspondant à ce retard, un parasite électromagnétique perturbe légèrement le spot.

Le type 3 *b* est composé de deux segments de droite, se raccordant sensiblement à l'abscisse x_M, milieu des tubes.

On en déduit τ_0, retard à l'allumage, et deux vitesses V_{pr} et V_{el} pour les moitiés proche et éloignée du guide, ainsi que la vitesse moyenne

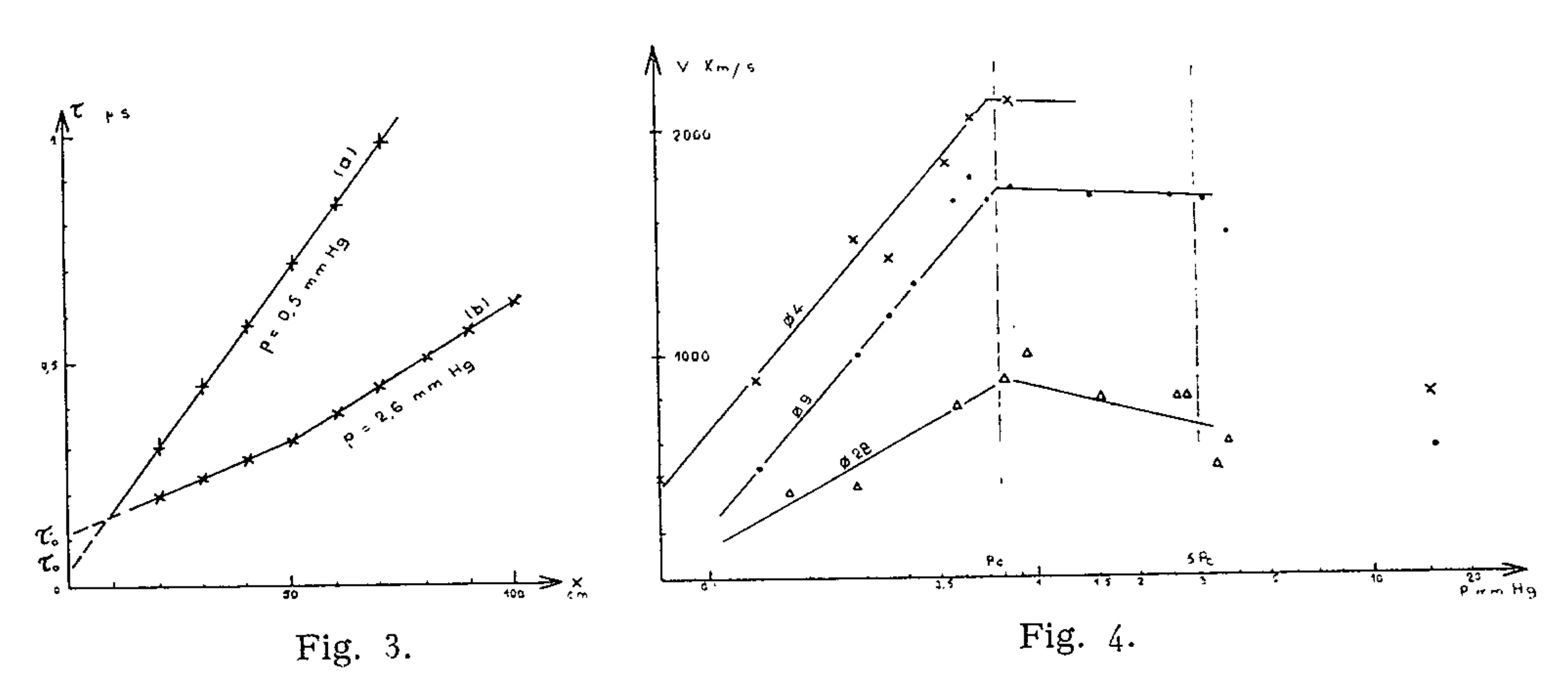


Fig. 3. Fig. 4.

$V_m = (1/2)(V_{pr} + V_{el})$. Les domaines de pression qu'occupent ces deux types, à la fréquence étudiée, sont

$$p_a < 0,7 \text{ mm Hg}, \qquad p_b > 0,7 \text{ mm Hg}.$$

En coordonnées linéaires pour V et logarithmiques pour p on a tracé pour les trois tubes, le réseau de courbes (*fig.* 4). Pour une pression inférieure à la pression caractéristique $p_c = 0,7$ mm Hg, la vitesse croît

linéairement avec log p. Au-dessus de cette pression la vitesse ne croît plus et les mesures sont imprécises.

La vitesse moyenne obéit à la loi $V_m = k\sqrt{E}$; k étant une constante pour un tube donné, et E étant le champ dans le guide au niveau de l'embout.

La pression caractéristique est indépendante du diamètre du tube, ce qui montre que les effets de paroi sont négligeables.

Pour les pressions inférieures à p_c, la longueur de colonne excitée n'est limitée que par la durée de l'impulsion. Lorsque $p > 5\,p_c$, la vitesse diminue beaucoup.

3. On peut tenter d'interpréter ces expériences de la façon suivante : quand le diamètre du tube augmente, le champ à l'extrémité de la colonne de plasma est plus faible, la vitesse diminue.

D'autre part, pour un même tube, à la pression caractéristique, le libre parcours moyen des électrons est de l'ordre de leur amplitude d'oscillation sous l'effet du champ excitateur. Donc pour $p > p_c$, les collisions deviennent importantes et une grande partie de l'énergie sert à chauffer le gaz, ce qui limite la vitesse du front, et même la fait baisser aux hautes pressions.

(Laboratoire de Physique de Sud-Aviation.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Une expérience sur le confinement par un champ magnétique bipolaire tournant à haute fréquence, transversal à un champ magnétique statique.* Note (*) de MM. **René Mérard** et **Jacques Pottier**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit brièvement le dispositif expérimental utilisé et l'on discute les résultats obtenus : Plasmas permanents pouvant atteindre des températures électroniques de 400 000°K et des densités de 5.10^{10} électrons/cm³.

Description du dispositif. — L'aspect général visible sur la photographie (*fig.* 1) est celui d'un ovale de 240 cm de développement. Une section transversale (*fig.* 2) comprend à partir de l'extérieur :

a. Des bobines créant un champ magnétique permanent longitudinal réglable jusqu'à 300 gauss.

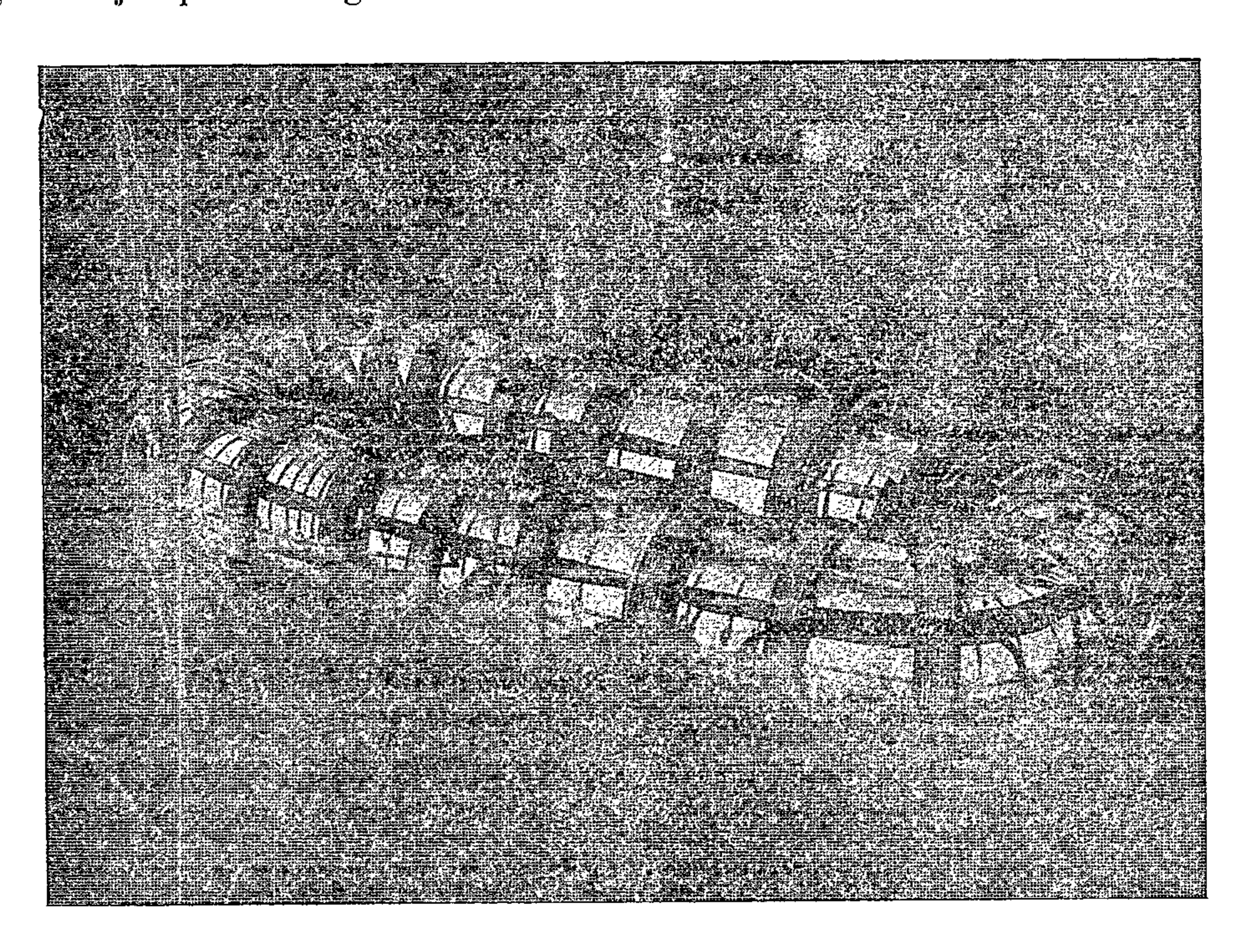


Fig. 1.

b. Six enroulements longitudinaux de quatre conducteurs disposés selon les génératrices du tube qui engendrent un champ magnétique bipolaire pouvant atteindre une quinzaine de gauss tournant à la vitesse angulaire $\omega = 2\pi \times 1,3$ MHz.

c. Des anneaux conducteurs protégeant partiellement le plasma de l'influence du champ électrique transversal H. F.

d. Une enceinte de tube de verre pyrex de 10 cm de diamètre intérieur dans laquelle les phénomènes de confinement de plasma peuvent être étudiés sous une pression réglable supérieure à 10^{-5} Torr.

Un artifice de connexions permet d'alimenter en courants de H. F. hexaphasés les six enroulements à partir d'un générateur triphasé d'une puissance de l'ordre de 10 kW.

Résultats de mesures. — Dans un domaine de pression compris entre 4.10^{-4} et 10^{-1} Torr environ, le gaz choisi (hydrogène) peut être ionisé en permanence par le champ électrique longitudinal associé au champ magnétique tournant, sous certaines conditions (valeur suffisante du champ

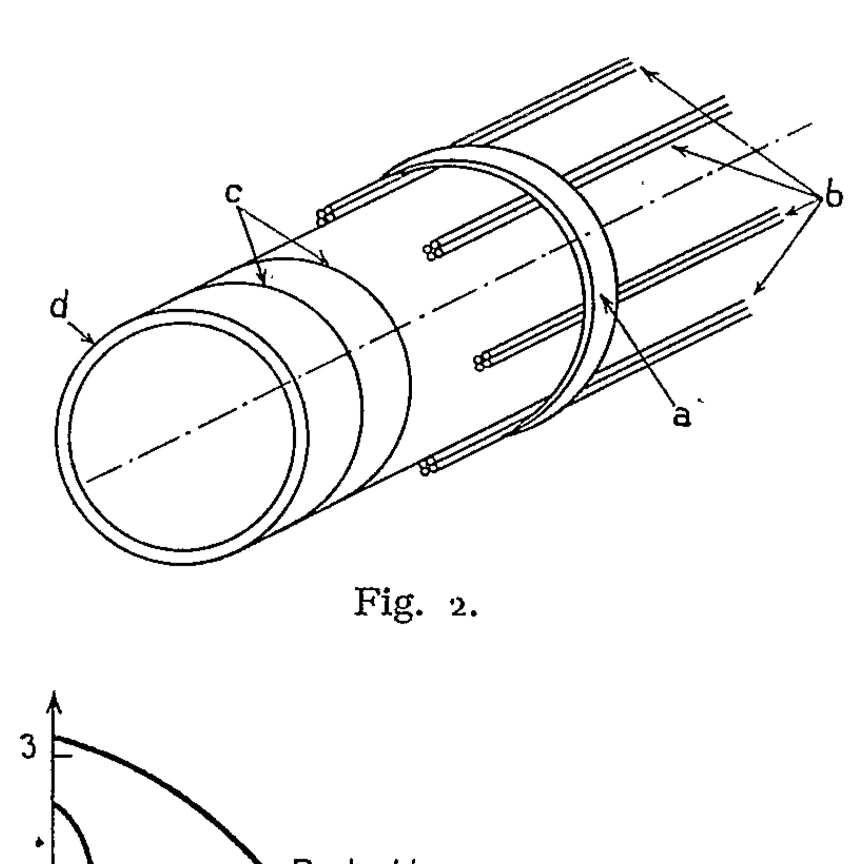


Fig. 2.

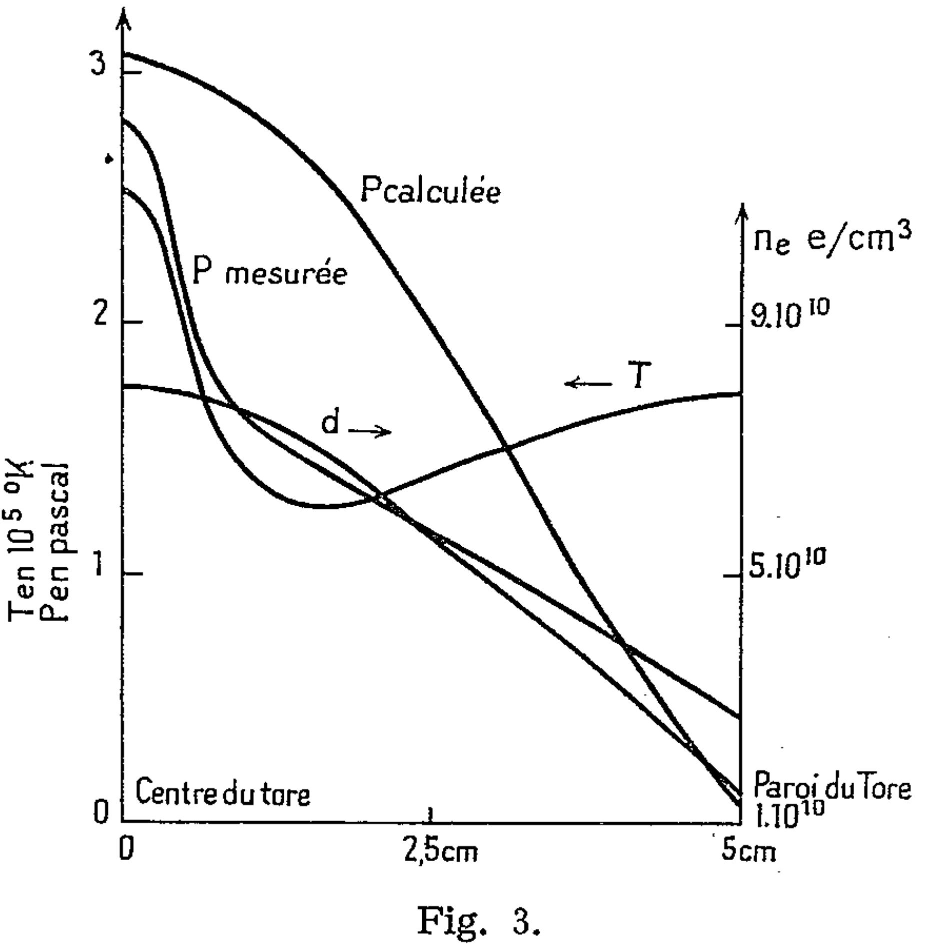


Fig. 3.

électrique, sens et grandeur du champ magnétique permanent). Les températures électroniques sont évaluées à l'aide d'une sonde de Langmuir et les densités électroniques sont mesurées avec la sonde de Langmuir et par interférométrie hertzienne ($\lambda = 3$ cm).

Le relevé d'une caractéristique de sonde s'effectue en 1 s, un filtre passe-bas élimine la composante haute fréquence.

Pour les mesures de densité, la méthode interférométrique donne systématiquement des valeurs approximativement doubles de celles obtenues par sondes.

Les courbes (*fig.* 3) représentent la température et la densité relevées par sondes en fonction de la distance à l'axe, pour une pression de 10^{-3} Torr, un champ permanent longitudinal B_0 de 45 gauss et un champ tournant B d'environ 9 gauss.

A titre d'exemple voici quelques résultats obtenus sur l'axe :

Pression (Torr).	B_0 (gauss).	B (gauss).	T (°K).	n (ion/cm³).
$4,5.10^{-4}$.........	40	4	$3,8.10^5$	$5,5.10^{10}$
$3\ .10^{-4}$.........	210	12	$4,2.10^5$	$4\ .10^{10}$

Interprétation des résultats. — Comme dans toutes les expériences utilisant des décharges sans électrodes, l'ionisation a lieu dans toute la masse gazeuse, ce qui rend l'interprétation des phénomènes observés assez sujette à caution.

Le taux d'ionisation dans ces expériences étant de 10^{-3} à 10^{-2}, on peut considérer que les chocs sur les molécules suffisent à maintenir les ions froids et quasi immobiles.

Les fréquences de collision électron-molécules et électron-ions sont beaucoup plus faibles que la fréquence gyromagnétique électronique associée au champ magnétique tournant : On peut donc admettre que le gaz d'électrons est entraîné par le champ dans sa rotation; le champ longitudinal, sensiblement homogène, polarise seulement le plasma sans le freiner. Cette hypothèse a d'ailleurs été confirmée par un calcul faisant appel à une théorie macroscopique.

Dans cette même hypothèse, en un point situé à une distance r de l'axe où la densité électronique est n_e, on a un courant volumique azimutal $J_\theta = n_e q_e r \omega$. En présence du champ magnétique longitudinal B_0, s'exerce donc sur le plasma le gradient de pression $\nabla p = J_\theta B_0$.

Sur la figure 2 on a tracé la pression calculée à partir de cette relation ainsi que la pression cinétique mesurée du gaz d'électrons $k n_e T_e$. Compte tenu de l'imprécision (difficile à évaluer) des mesures, le résultat expérimental n'est pas incompatible avec cette hypothèse.

On a néanmoins effectué un calcul en supposant le gaz d'électrons efficacement freiné. On serait alors conduit à une variation de la pression au voisinage de $r = 5$ cm beaucoup plus rapide que celle observée et à une pression à peu près constante dans l'ensemble du volume.

Conclusion. — L'effet observé semble bien dû essentiellement à la rotation du gaz d'électrons sous l'action du champ tournant conformément à l'hypothèse émise par MM. Blevin et Thoneman à propos d'une expérience analogue [1]. Des champs magnétiques tournants ne pourraient donc pas confiner des plasmas quasi totalement ionisés, les ions et les électrons étant alors entraînés simultanément et leurs courants s'annulant.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) H. Blevin et P. C. Thoneman, Conférence de Salzbourg, 1961.

(C. E. N., Saclay.)

PHOTOGRAPHIE. — *L'effet d'inversion photographique par l'infrarouge en présence d'un champ électrique.* Note (*) de M. **Léon Cohen-Solal**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Sur une image latente créée en présence d'un champ électrique et dont les germes peuvent être présumés localisés sur les parois des grains situées d'un même côté, l'action de l'infrarouge également réalisée en présence d'un champ électrique, produit des inversions différentes suivant le sens de ce champ par rapport au champ initial. Ceci montre la réalité d'une action photoélectrique de l'infrarouge sur les germes d'image latente et fournit un procédé macroscopique pour discerner des images latentes diversement localisées dans les grains.

Des études récentes, portant sur des émulsions exposées à la lumière en étant soumises à un champ électrique, ont montré que l'action du champ sur les photoélectrons libérés les repousse vers une paroi du grain. Ils se fixent donc, en majorité, dans les « pièges » situés vers cette paroi, donnant naissance au cours des processus secondaires à des germes de développement localisés dans une région bien délimitée du grain. L'observation de l'image partiellement développée au microscope électronique confirme cette localisation.

Si la destruction par l'infrarouge des germes de développement (effet Herschel) est due à un effet photoélectrique primaire sur les agrégats d'atomes d'argent que constituent ces germes (déclenchant une destruction plus poussée des germes par diffusion d'ions argent) on peut attendre des effets divers de l'irradiation infrarouge, si elle est également réalisée en présence d'un champ électrique et affecte des germes de développement localisés.

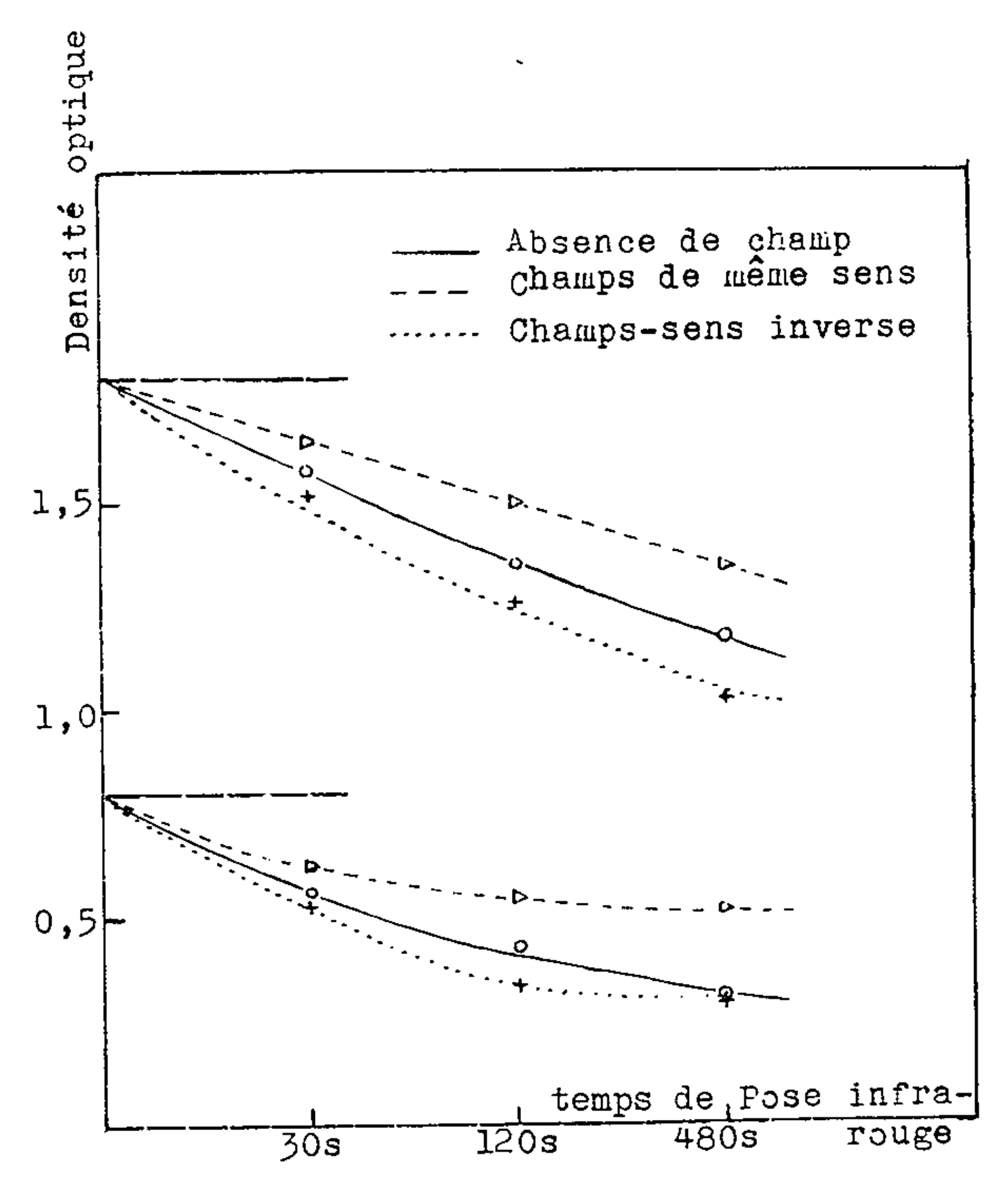
Les photoélectrons, libérés par l'infrarouge doivent tendre en général, s'ils ne rencontrent pas de piège assez proche, à retomber sur les germes qu'ils ont quittés, positivement chargés par leur départ. L'efficacité de l'irradiation infrarouge, donnée dans un champ électrique, doit donc être différente suivant que le champ tend à éloigner le photoélectron du germe qu'il a quitté ou à l'y ramener.

On s'est proposé d'étudier les variations d'effet Herschel obtenu en présence d'un champ électrique d'orientation donnée, selon qu'il affecte une image latente non localisée ou localisée par l'influence, sur sa formation, d'un champ de même sens que le précédent ou de sens inverse.

Entre deux plateaux plans parallèles, une petite machine Van de Graaf crée un champ de l'ordre de 10^4 V/cm. Entre eux, parallèlement aux lignes de champ, est disposée la couche sensible étudiée. Elle est impressionnée en lumière blanche suivant des plages de densité croissante, pour certains échantillons en l'absence de champ électrique, pour d'autres en présence du champ d'un certain sens. Les divers échantillons sont soumis à des irradiations infrarouges de durée variable, soit en l'absence de champ,

soit en présence du champ ayant même sens que le précédent ou sens opposé. Les divers échantillons sont développés à fond.

Ce développement, noircissant la totalité du grain impressionné à partir de quelques germes de développement, ne fait pas apparaître de différence de densité entre les plages obtenues en l'absence de champ (germes distribués au hasard) et celles obtenues sous l'influence du champ (germes présumés localisés). L'abaissement de densité de l'image développée pourra donc être pris comme critère de l'efficacité de l'irradiation infrarouge.



Le dépouillement densitométrique des échantillons montre, par rapport à ce qu'on obtient en l'absence de tout champ électrique :

un effet Herschel plus marqué lorsque l'impression et l'inversion sont réalisées en présence de champs électriques de sens inverse;

un effet Herschel moins marqué lorsqu'un champ électrique de même sens agit au cours de l'impression et de l'inversion.

La figure ci-dessus traduit ces résultats, montrant, à partir de deux densités initiales différentes, comment progresse dans le temps la destruction de l'image latente par l'infrarouge, selon les modalités diverses des champs électriques imposés.

Toutefois, ces résultats nets et conformes aux prévisions ne sont obtenus que dans le cas où la densité initiale est assez grande et la durée de pose infrarouge peu prolongée. Dans d'autres circonstances, le sens des effets des champs électriques peut s'inverser.

Ces anomalies peuvent, en général, s'interpréter dans le cadre du mécanisme que nous avons proposé pour l'effet Herschel :

Il serait la résultante de deux actions simultanées, mais opposées, de l'infrarouge sur la couche sensible, l'une de destruction des germes d'image latente, prépondérante sur les images latentes importantes et au début de l'irradiation infrarouge, l'autre de création de germes nouveaux et d'élaboration de germes incomplets, d'autant plus notable (relativement) que l'image latente initiale est plus faible et l'irradiation infrarouge plus poussée. Or, si la première action est bien influencée par la présence d'un champ électrique et favorisée dans le cas de champs de sens inverse, la seconde, surtout en ce qui concerne l'accroissement de germes incomplets, serait au contraire favorisée par l'action d'un champ agissant dans le même sens dans la formation de l'image latente initiale et dans l'irradiation infrarouge.

L'intérêt de ces expériences peut être double : Elles montrent par un procédé microscopique la réalité de la localisation des germes d'image latente lorsqu'ils sont formés en présence d'un champ électrique, et fournissent un moyen (irradiation infrarouge en présence d'un champ électrique) de discerner les images latentes localisées ou non localisées (distribuées au hasard). Elles démontrent l'existence d'une action photoélectrique de l'infrarouge sur les germes d'image latente comme processus initial du mécanisme de l'effet Herschel.

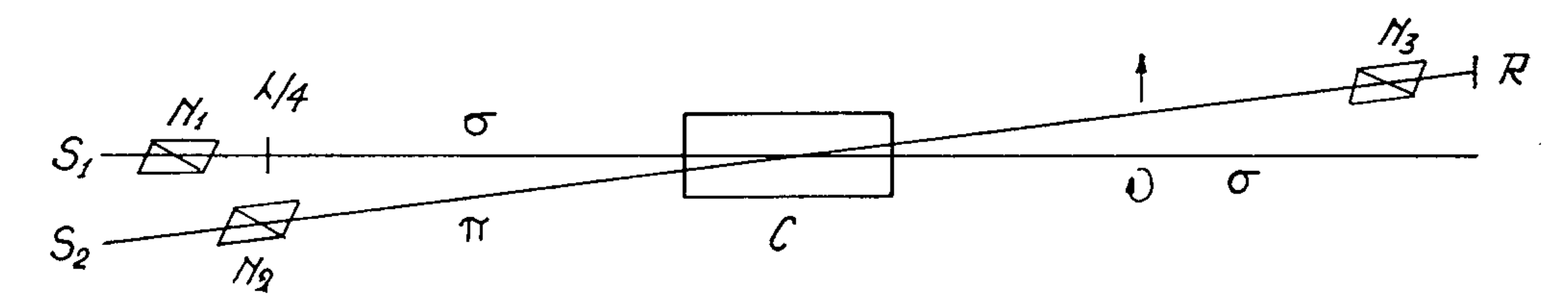
(*) Séance du 8 octobre 1962.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Sur le pouvoir rotatoire magnétique des atomes optiquement orientés.* Note (*) de M. **Adriano Gozzini**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Il est bien connu que, si l'on observe l'effet Faraday dans une vapeur métallique, on peut observer des rotations de plusieurs centaines de degrés lorsque la fréquence de la lumière qui traverse la vapeur est voisine de celle d'une des raies d'absorption de la vapeur (effet Macaluso-Corbino).

Le même effet doit se présenter, en absence de champ magnétique extérieur, dans une vapeur d'atomes paramagnétiques optiquement orientés. Ici, l'effet, au lieu d'être dû à la différence des fréquences, est dû à la différence des intensités entre les transitions $\Delta M = \pm 1$, qui tombent à la même fréquence, mais ont des intensités différentes à cause de la différence produite par l'orientation optique entre les populations des sous-niveaux de l'état fondamental. La symétrie du phénomène doit être la même que celle de l'effet Faraday, celle de la lumière σ qui produit le pompage.

Considérons l'expérience schématisée par la figure.



La lumière d'une lampe à sodium S_1, polarisée circulairement, par exemple σ^+, à l'aide du nicol N_1 et de la lame quart d'onde $\lambda/4$, traverse la vapeur de sodium contenue dans la cellule C. La même vapeur est traversée par la lumière π d'une deuxième lampe S_2, polarisée par le nicol N_2.

On analyse avec un spectroscope très dispersif R la seule lumière provenant de S_2, qui est d'intensité assez faible par rapport à la lumière provenant de S_1. Sur la fente de R est placé un nicol N_3 parallèle à N_2.

— Lorsque S_1 est éteinte, les deux raies D_1 et D_2 apparaissent renversées. En allumant S_1, à côté de la raie noire centrale, doivent apparaître d'autres raies noires, séparées par des raies brillantes, chaque raie brillante correspondant à la fréquence à laquelle la différence des indices entre les composantes circulaires de la lumière π de S_2 entraîne une rotation multiple de π. La biréfringence étant due à la différence des populations des différents sous-états M_F de l'état fondamental, le nombre et la position des raies noires et brillantes dépend du degré de polarisation produit par le pompage avec la lumière σ^+ de S_1.

— Le même effet doit se produire en examinant les autres doublets de la série principale et aussi les doublets des premières séries secondaires, l'état 3 P étant peuplé par la lumière σ^+.

— En plaçant la vapeur dans un champ de radiofréquence correspondant à l'écart entre les niveaux hyperfins de l'état fondamental on peut détruire l'orientation atomique et ainsi déduire la séparation hyperfine de la variation du pouvoir rotatoire de la vapeur.

— En plaçant la vapeur dans un champ magnétique, l'effet Macaluso-Corbino doit se présenter aussi à des champs faibles, car la biréfringence due à la différence des fréquences s'ajoute à celle due à la différence entre les intensités des composantes σ, produite par le pompage optique. On peut, en détruisant l'orientation au moyen d'un champ de radiofréquence étudier les résonances magnétiques entre les sous-niveaux Zeeman en observant la variation de l'effet Faraday, au lieu de la variation de la polarisation de la lumière de résonance. On aurait ici un effet analogue à celui prévu par Kastler et Opechowski (1) observé par Daniels et Wesemeyer (2), mais fortement exalté.

En conclusion, un tel phénomène peut être utilisé comme une technique utile pour étudier des atomes optiquement orientés.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) A. KASTLER, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 953; W. OPECHOWSKI, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 264.

(2) J. M. DANIELS et H. WESEMEYER, *Canad. J. Phys.*, 36, 1958, p. 405; *Z. Phys.*, 152, 1958, p. 591.

(*Institut de Physique, Université de Pise.*)

THÉORIE DES SOLIDES. — *Rôle des branches optiques du diagramme de dispersion des phonons dans la conductivité thermique du sulfate éthyle de holmium.* Note (*) de M. **Maurice Papoular**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Les isothermes $\delta\rho = f_T(H) = \rho(H) - \rho(0)$ (variation de résistivité thermique sous l'effet du champ magnétique appliqué) présentent pour le sulfate éthyle de holmium deux « pics » à basse température. Le modèle de Seiden ([1]) de diffusion paramagnétique directe des phonons acoustiques, rend compte seulement de celui des pics dont la position H dépend de T. Orbach ([2]) a suggéré que le second pic était dû aux phonons optiques. Nous nous proposons ici d'étendre le modèle de Seiden à l'ensemble des courbes $\delta\rho = f_T(H)$ et de construire un diagramme de dispersion des phonons qui permette d'interpréter ces courbes quantitativement.

2. *Hypothèses.* — *a.* Il n'existe que deux niveaux paramagnétiques électroniques, distants de $\hbar\omega_e$; *b.* Le diagramme de dispersion des phonons est réduit aux branches acoustiques et au premier groupe de branches optiques; *c.* Les deux modes transversaux et le mode longitudinal ne se distinguent pas sur le diagramme; *d.* Les branches optiques n'interviennent que par une portion basse (d'énergie $\simeq \Delta = k.3,4^{\circ}K$), rectiligne (vitesse de propagation u_{opt}) et couvrant une fraction α de la zone ([2]); *e.* Cette portion utile entoure la limite des grandes longueurs d'onde de la zone.

3. Nous adoptons les notations de ([1]) et admettons que

$$\lambda^0_{ac} \simeq \lambda^0_{opt} \simeq \lambda_0; \qquad [\Lambda_e(\omega_e, \omega_e)]_{ac} \ll \lambda_0, \qquad [\Lambda_e(\omega_e, \omega_e)]_{opt} \ll \lambda_0,$$

ce qui s'accorde avec les valeurs expérimentales de $\delta\rho/\rho$ [([1]), ([3]), ([4])]. Dans le domaine de température ($1,5 \lesssim T^{\circ}K \lesssim 3$) où les pics sont séparés ([4]) on montre alors que

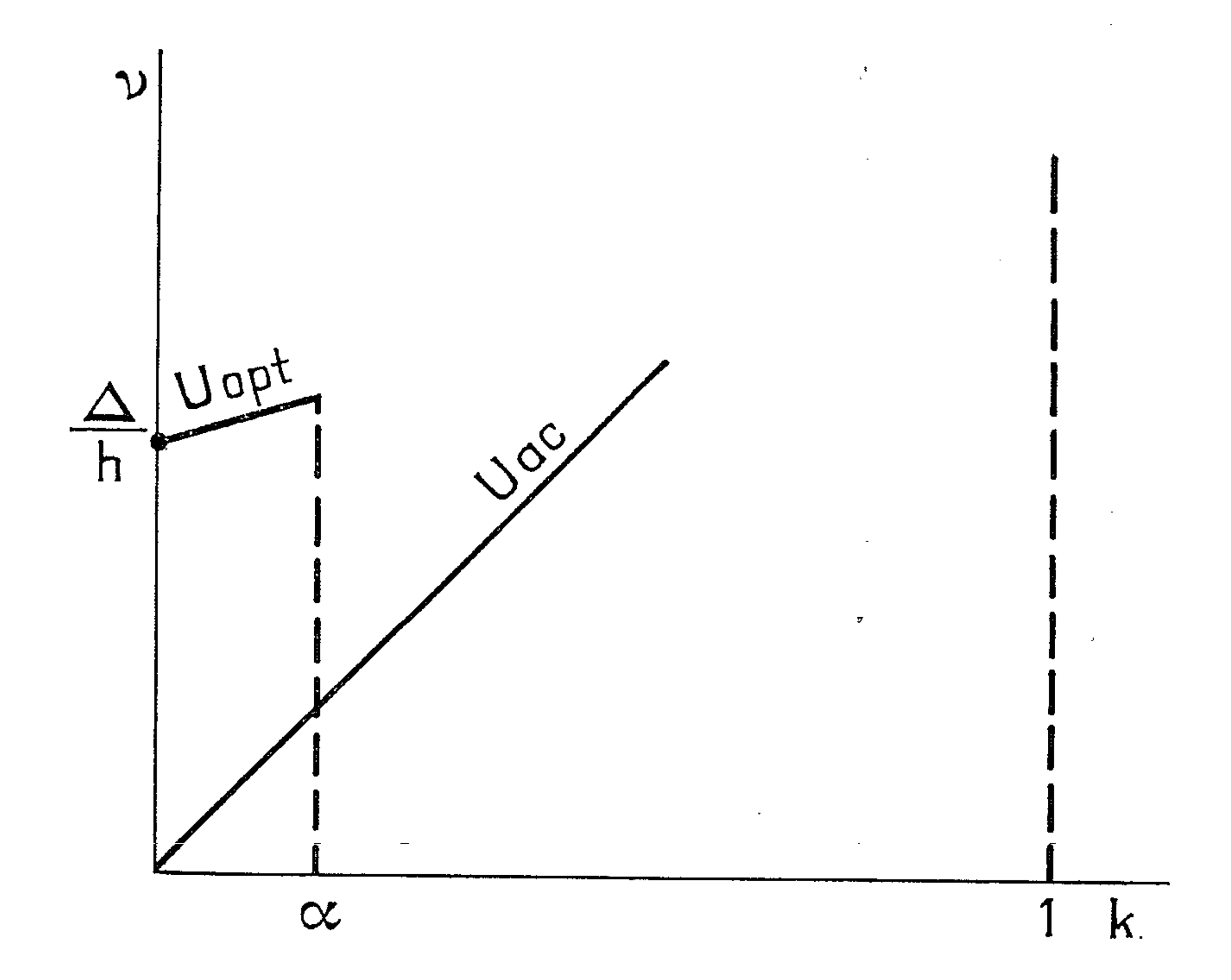
$$\frac{\text{pic opt.}}{\text{pic ac.}} = \frac{(\delta\rho)^{Max}_{opt}}{(\delta\rho)^{Max}_{ac}} = \frac{\varkappa^0_{opt}}{\varkappa^0_{ac}} \frac{\varkappa^0_{ac}}{|\delta\varkappa|^{Max}_{ac}} \left[1 + \frac{\varkappa^0_{opt}}{\varkappa^0_{ac}} - \frac{|\delta\varkappa|^{Max}_{ac}}{\varkappa^0_{ac}} \right]$$

[$|\delta\varkappa|^{Max}_{ac}/\varkappa^0_{ac}$ étant évalué dans (1)]. Ce résultat s'obtient de façon élémentaire en écrivant que la conductivité totale est la somme des contributions respectives des modes acoustiques et optiques. Sachant que $\varkappa^0_{ac} = (1/3) C_{ac}\, u_{ac}\, \lambda_0$ et $\varkappa^0_{opt} = (1/3) C_{opt}\, u_{opt}\, \lambda_0$, et connaissant les valeurs expérimentales de $(\delta\rho)^{Max}_{opt}/(\delta\rho)^{Max}_{ac}$, on en déduit celles de $u_{opt}\, C_{opt}/u_{ac}\, C_{ac}$ (*voir* tableau I). Par ailleurs, Meyer et Smith ([5]) ont mesuré les chaleurs spécifiques de certains sulfates éthyles de terres rares. $C_{réseau} = f(T)$ est donnée en calories par degré et par mole. C_{ac} et C_{opt} sont séparées par extrapolation sur le graphique ([2]). En l'absence de mesures relatives au sel de Ho, nous avons utilisé les mesures effectuées sur le sel de La en admettant que l'ordre de grandeur est le même. On a donc finalement u_{opt}/u_{ac} (*voir* tableau I). u_{opt}/u_{ac} est de l'ordre de 0,2.

4. Nous sommes maintenant en mesure de compléter l' « identification » de la portion utile de branche optique en évaluant u_{opt} et α. On applique le modèle de Debye (pour $T \ll \Theta_D$) à C_{ac} et le modèle d'Einstein à C_{opt} :

$$C_{ac} = 9Nk\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x \, dx}{(e^x - 1)^2}, \qquad C_{opt} = 3Nk\alpha\left(\frac{\Delta}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Delta}{kT}}}{\left(e^{\frac{\Delta}{kT}} - 1\right)^2};$$

$$N = 6.10^{24} \text{ par mole}; \qquad \frac{N}{V} = 10^{22} \text{ par cm}^3 \quad (^6).$$



On identifie à 2°K au résultat expérimental (5). On trouve :

a. $\Theta_D = 155°K$, donc $u_{ac} = 2\,500$ m/s et $u_{opt} \simeq 600$ m/s (*voir* tableau I);
b. $\alpha = 1{,}67.10^{-4}$.

Remarques. — *a.* Les valeurs de Θ_D et α justifient largement, *a posteriori*, l'utilisation respectivement des modèles de Debye et d'Einstein; *b.* Compte tenu des valeurs de α et Δ et de l'hypothèse 2 *e*, on peut vérifier que les branches acoustique et optique ne se coupent pas (on sait que de telles intersections sont interdites en général).

5. L'accord avec l'expérience, imposé à $T = 2°K$, subsiste dans le domaine de température étudié. Pour le vérifier, on a porté dans le tableau I les valeurs théoriques et expérimentales de C_{opt}. Ainsi, à partir du diagramme de dispersion que nous avons caractérisé numériquement ($\Delta = k.3{,}4°K$; $\alpha \simeq 1{,}7.10^{-4}$; $u_{opt} \simeq 600$ m/s), on peut interpréter quantitativement les courbes $\delta\rho = f_T(H)$.

TABLEAU I.

Les résultats relatifs à 3°K ont été obtenus par interpolation.
A 3,4°K, l'accord est déjà beaucoup moins bon : 40 % d'écart.

	T(°K).			
	1,55.	2.	2,6.	3.
$\frac{(\partial\rho)_{opt}^{Max}}{(\partial\rho)_{ac}^{Max}}$	4	2,5	1,3	1
$\frac{u_{opt}C_{opt}}{u_{ac}C_{ac}}$	0,42	0,22	0,097	0,068
$\frac{u_{opt}}{u_{ac}}$	0,27	0,26	0,23	0,21
u_{opt} (m/s)	670	660	580	520
10^3 C_{opt} (cal/deg/mole) (théorique)........	6,8	8	8,7	9
10^3 C_{opt} (cal/deg/mole) (expérimentale).....	7	8	8,8	10,8

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3653.

(2) R. ORBACH, *Phys. Rev. Lett.*, 8, 1962, p. 393.

(3) I. P. MORTON et H. M. ROSENBERG, *Phys. Rev. Lett.*, 8, 1962, p. 200.

(4) I. P. MORTON et H. M. ROSENBERG, Communication au *VIIIe Congrès de la Physique des basses températures*, 1962.

(5) H. MEYER et P. L. SMITH, *J. Phys. Chem. Sol.*, 9, 1959, p. 285. Les mesures de Meyer et Smith font apparaître une « bosse » de la chaleur spécifique du réseau aux environs de 10°K. Il est peut-être légitime d'étendre l'idée d'Orbach à ce phénomène en cherchant son origine dans des branches ou portions de branches optiques plus élevées.

(6) N, nombre équivalent d'oscillateurs. Ces valeurs ont été choisies compte tenu de la formule chimique et de la densité du sulfate éthyle de Ho.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des électrons de choc produits par des protons ayant une énergie de* 26 GeV *dans une émulsion nucléaire.* Note (*) de M. **Ivan Batthyany**, Mme **Elisa Silva de Stuardo**, M. **Tsai-Chü** et Mme **Brigitte Willot-Chemel**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'énergie des protons, mesurée au moyen des électrons de choc, est $(25,7 \pm 1,0)$ GeV. Le rapport du nombre de paquets de grains entre les protons de 26 GeV et les électrons ayant une énergie comprise entre 100 et 350 MeV est $0,964 \pm 0,006$.

1. Dans un paquet d'émulsions G_5 exposé à un faisceau de protons de 26 GeV, nous avons suivi 50 m de traces de protons. Chaque trace a été suivie depuis son entrée dans l'émulsion jusqu'à un parcours de 10 cm. Dix-huit événements ont été trouvés. Dans chaque cas, il n'y a qu'une seule branche secondaire fine; le proton primaire ne subit aucun changement appréciable de direction et l'angle de projection dans le plan d'émulsion entre les deux traces est inférieur à 10°. Ces interactions peuvent être considérées comme une collision élastique entre un proton et un électron libre. Car l'énergie de liaison de l'électron dans un atome est relativement faible de sorte que les lois de conservation, de l'énergie et de la quantité de mouvement, sont valables dans ces interactions. Elles [1] nous conduisent alors à la relation suivante :

$$E = \frac{2 m_0 c^2 p^2 c^2 \cos^2 \theta}{\left(m_0 c^2 + \sqrt{p^2 c^2 + M_0^2 c^4}\right) - p^2 c^2 \cos^2 \theta}, \tag{1}$$

où E et $m_0 c^2$ sont respectivement l'énergie cinétique et l'énergie au repos de l'électron; pc la quantité de mouvement et $M_0 c^2$ l'énergie au repos du proton; et θ l'angle dans l'espace entre le proton et l'électron. Pour les protons primaires de grande énergie, $m_0 c^2$ est négligeable par rapport à $\sqrt{p^2 c^2 + M_0^2 c^4}$, la relation (1) se transforme en

$$pc = \frac{M_0 c^2}{\sqrt{\frac{2 m_0 c^2 \cos^2 \theta}{E} - \sin^2 \theta}}, \tag{2}$$

celle-ci a déjà été utilisée [2] pour évaluer l'énergie des primaires cosmiques.

2. Afin d'identifier le secondaire à un électron, il faut déterminer le produit de sa quantité de mouvement (p_e) par sa vitesse (v_e) au moyen de la méthode de diffusion multiple et compter les paquets de grains sur les traces secondaire et primaire. Pour les secondaires ayant une valeur $p_e v_e$ inférieure à 100 MeV, l'énergie pour un pion serait inférieure à 60 MeV. L'ionisation de ce pion serait 1,3 fois supérieure à celle d'un électron qui a une valeur toute proche du minimum d'ionisation. La discrimination entre un pion et un électron est donc immédiate. Pour ceux ayant une valeur $p_e v_e$ supérieure à 150 MeV, les mesures de la diffusion

multiple ont été continuées jusqu'au point où la particule subit une grosse perte d'énergie, propriété particulière à l'électron due au rayonnement par freinage. Les résultats obtenus après l'étude de 10 électrons de choc sont donnés dans le tableau I. Le parcours moyen d'un rayonnement par freinage dans l'émulsion est (2,8 ± 1,4) cm pour les électrons ayant une énergie supérieure à 200 MeV. L'erreur sur la quantité de mouvement du primaire provient de celles sur l'angle θ et l'énergie E de l'électron. Celle sur l'angle θ des électrons de plus grande énergie est réduite jusqu'à quelques minutes grâce aux mesures, faites à plus de cinq intervalles du point d'intersection, des flèches séparant l'électron du proton. Néanmoins, pour les protons de 26 GeV, l'expression sous la racine, $[(2m_0c^2\cos^2\theta)/E]-\sin^2\theta$, n'a qu'une faible valeur de 1/1000, l'erreur provenant de θ et de E augmente celle de pc rapidement en fonction de θ de telle façon que la quantité de mouvement du primaire a une erreur de plus de 50 % pour θ voisin de 10°.

La valeur moyenne pc des protons primaires, déduites des électrons ayant un angle θ inférieur à 4°, est de 26,6 ± 1,0 GeV. L'énergie cinétique des protons est donc 25,7 ± 1,0 GeV; elle est en bon accord avec la valeur (26,3 ± 1,7) obtenue ([3]) par la méthode de diffusion multiple.

TABLEAU I.

Résultats des mesures effectuées sur les électrons de choc.

N° d'électron.	θ.	E à l'émission (MeV).	pc du proton (GeV).	Longueur de rayonnement (cm).
1	2°31' ± 3'	343 ± 35	28,9 ± 4,3	0,93
2	2°52' ± 2'	284 ± 24	28,4 ± 3,3	1,445
3	3°17' ± 2'	207 ± 19	23,2 ± 3,3	1,275
4	3°26' ± 8'	208 ± 9	25,9 ± 3,5	6,044
5	3°31' ± 20'	203 ± 20	26,5 ± 9,2	> 1,384
6	7°50' ± 32'	49,0 ± 4,6	21,6 ± 18	–
7	10°41' ± 2'	27,6 ± 1,3	25 ± 15	–
8	10°55' ± 1°	26,8 ± 1,8	30 ± 111	–
9	12°40' ± 20'	19,5 ± 1,1	22 ± 20	–
10	17°37' ± 30'	9,97 ± 0,50	24 ± 42	–

3. Grâce aux faisceaux séparés des particules ayant une énergie bien définie, il est maintenant possible d'établir une courbe d'ionisation pour les particules relativistes avec une précision supérieure à 1 %. Une expérience idéale serait d'exposer successivement un paquet d'émulsion aux différents faisceaux de protons ayant des énergies variant de 2, 4, 6, 14 et 26 GeV, mais elle est difficile à réaliser. Nous avons proposé de compter les paquets de grains sur les traces de protons ayant ces énergies dans différents paquets d'émulsions exposés aux accélérateurs. Dans chaque paquet nous avons repéré 20 cm d'électrons, soit des électrons de choc, soit des paires d'électrons. On se sert de l'ionisation des électrons comme élément de comparaison et de normalisation entre les protons de différentes

énergies. Nous avons ainsi comparé dans cette expérience les densités de paquets sur des traces de protons et celles des électrons ayant une énergie comprise entre 100 et 350 MeV. Pour éviter la moindre variation possible de granulation dans l'émulsion, nous avons compté 10 protons au voisinage de chaque électron étudié. Sur un total de 16,2 cm de traces d'électrons et 180 cm de traces de protons, le rapport d'ionisation entre les protons et les électrons est 0,9640 ± 0,0063 et se trouve en bon accord avec la valeur théorique. L'existence des traces parasites autre que les protons de 26 GeV parmi les traces mesurées pourrait modifier ce rapport. Sur 50 traces de protons examinées, chacune a une longueur de l'ordre de 1 cm; elles ont toutes une ionisation située à un écart standard de leur valeur moyenne sauf trois dont une est plus au-dessous et deux plus au-dessus de la moyenne. Le rapport corrigé, 0,9635 ± 0,0063 reste pratiquement inchangé.

(*) Séance du 8 octobre 1962.
(1) JÜTTNER, *Z. Math. Phys.*, 62, 1914, p. 410.
(2) P. L. JAIN, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 293.
(3) B. DÉPAUX, J. M. HABARU et TSAI-CHÜ, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1431.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de l'effet Doppler dans l'interaction résonnante de neutrons lents avec les noyaux d'un cristal placé à basse température.* Note (*) de MM. **Clément Le Pipec**, **André Michaudon** et **Pierre Ribon**, transmise par M. Francis Perrin.

Les résonances à 78,3 eV de l'or et à 7,62 eV du tungstène ont été mesurées par temps de vol. Les échantillons métalliques d'or et de tungstène ont été successivement portés aux températures ambiantes, de l'azote et de l'hélium liquides. Les résultats confirment la théorie de Lamb. Cependant, on obtient une anomalie pour la température de Debye du tungstène à 77°K. Une formule basée sur le formalisme de Zemach et Glauber est donnée et son application discutée.

1. Introduction théorique. — *a.* L'agitation thermique des noyaux d'un cristal conduit, dans une réaction avec les neutrons lents, à un élargissement des résonances. W. E. Lamb a montré ([1]) que dans le cas d'un couplage faible, on peut considérer ce cristal comme un gaz affecté d'une température effective. Par contre, lorsque les liaisons cristallines deviennent importantes, il peut y avoir une déformation de la résonance.

b. Dans le cas général, l'expression de la section efficace observée, établie à l'aide du formalisme de Zemach et Glauber ([2]) s'écrit ([4]) :

$$\sigma_{E} = \frac{\sigma_0 \Gamma}{4\hbar} e^{-K^2 G_T^{(0)}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\left[\frac{i}{\hbar}(E-E_0)t - \frac{\Gamma|t|}{2\hbar}\right]} e^{K^2 G_T^{(t)}} \, dt \qquad (1)$$

qui est indépendante de tout modèle cristallin; K est le nombre d'ondes du neutron et G (t) est la fonction de Green du cristal définie par la valeur moyenne prise dans l'état initial :

$$G_T(t) = \langle u(t)\, u(0) \rangle_T \qquad (u, \text{ opérateur déplacement du cristal}).$$

c. Lorsque le cristal suit la loi de Debye et qu'il est porté à une température voisine de 0°K, l'équation (1) peut s'écrire

$$\sigma_{E} = \frac{\sigma_0 \Gamma}{2k\theta} \int_0^{\infty} \cos\left\{ \frac{(E-E_0)y}{k\theta} - \frac{3R}{k\theta} j_1(y) \right\} e^{-\frac{\Gamma y}{2k\theta}} e^{\frac{3R}{k\theta}\left(\frac{\sin y}{y} + \frac{\cos y}{y^2} - \frac{1}{y^2} - \frac{1}{2}\right)} \, dy \qquad (2)$$

k, constante de Boltzmann; θ, température de Debye; $J_1(y)$, fonction de Bessel sphérique d'ordre 1.

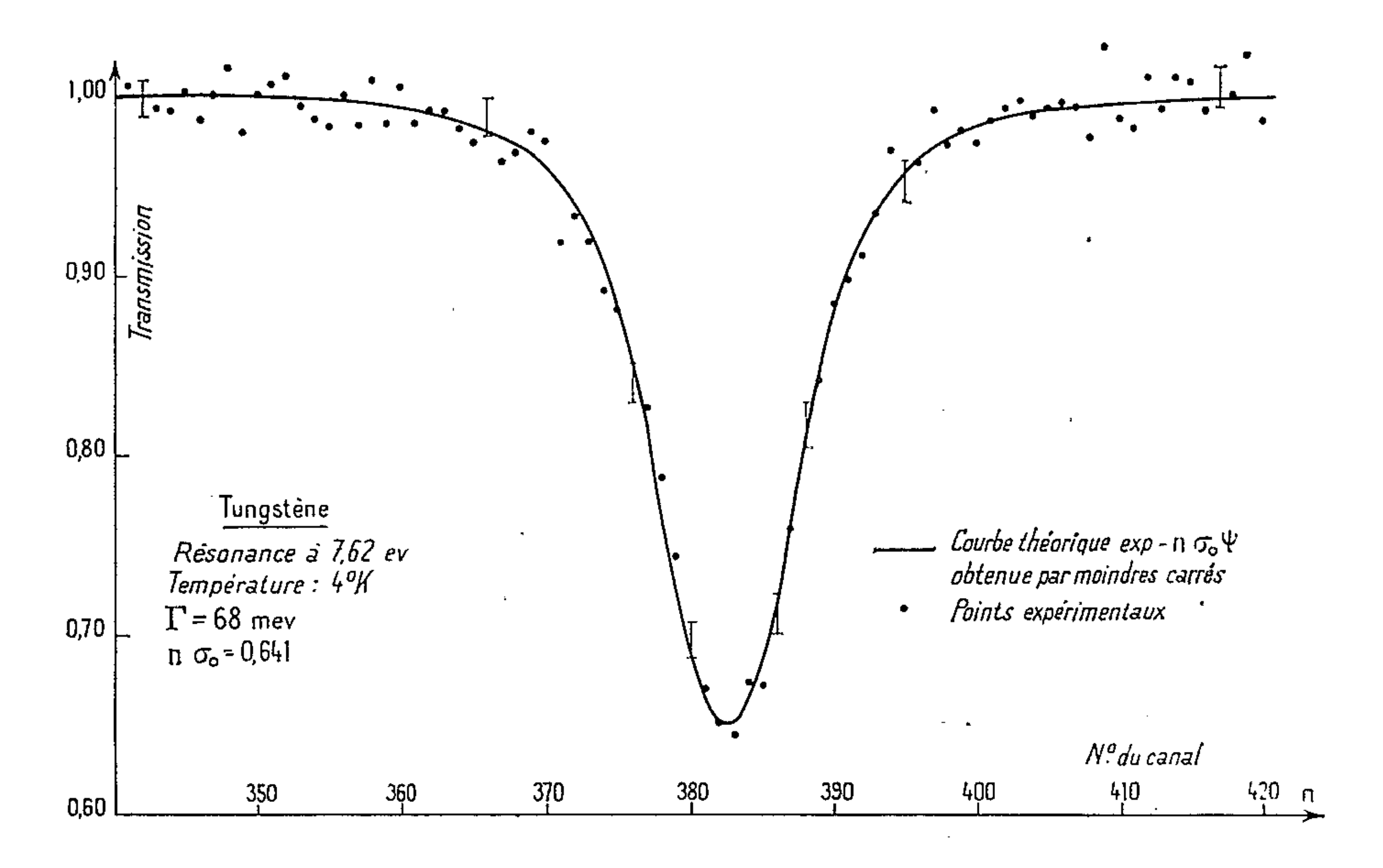
2. Résultats expérimentaux. — C'est dans le but de vérifier la théorie de Lamb et les résultats théoriques donnés par les formules (1) et (2) que nous avons étudié les résonances suivantes : 78,3 eV pour l'or, 7,62 eV pour le tungstène et 6,68 eV pour l'uranium 238. Nous présentons ici les résultats obtenus pour les deux premières, ceux de l'uranium 238 faisant l'objet d'un article séparé ([3]). Les mesures ont été faites par la méthode du temps de vol en se servant de l'accélérateur linéaire de Saclay comme source de neutrons pulsée. Les échantillons d'or et de tungstène ont été placés à la température ambiante, à 77 et 4°K. La résolution expérimentale était de 5 ns/m pour l'or et de 10 ns/m pour le tungstène.

3. Analyse des résultats. — 1° *Détermination des paramètres* $n\sigma_0$ *et* Γ *d'après les mesures faites à la température ambiante.* — On suppose ici que l'hypothèse de Lamb est satisfaite (modèle de Debye et le couplage faible, $\Delta + \Gamma \gg 2k\theta$). L'effet Doppler est donc connu par le moyen de la température effective calculée en prenant $\theta = 170°K$ pour l'or et $\theta = 315°K$ pour le tungstène. Ceci conduit à une largeur Doppler Δ très voisine de celle du gaz. Même si le spectre de vibration de l'or ou du tungstène ne suit pas le modèle de Debye, la correction de la largeur Doppler reste suffisamment faible pour n'avoir, dans ce cas, que peu d'influence sur la détermination des paramètres $n\sigma_0$ et Γ.

L'analyse des deux résonances donne les paramètres suivants :

Or : $E_0 = 78{,}34$ eV — $n\sigma_0 = 1{,}114$ — $\Gamma = 154 \pm 15$ meV;
Tungstène : $E_0 = 7{,}62$ eV — $n\sigma_0 = 0{,}641$ — $\Gamma = 68 \pm 3$ meV.

2° *Étude de l'effet Doppler à* 77 *et* 4°K. — La formule (2), calculée dans le cas le plus favorable à une déformation (résonance du tungstène à 4°K) montre que celle-ci reste suffisamment faible pour être négligée.



Les mêmes méthodes d'analyse que celles décrites plus haut peuvent alors être appliquées mais en sens inverse. C'est-à-dire, on suppose que les paramètres sont maintenant connus (valeurs données plus haut) et l'on détermine la largeur Doppler Δ pour les deux résonances.

Cette largeur Δ correspond aux températures de Debye reportées ci-dessous :

Or :	$183° \pm 15°$K	(échantillon à 77°K);
Tungstène :	$436° \pm 25°$K	(échantillon à 77°K);
	$363° \pm 20°$K	(échantillon à 4°K).

La figure donne la transmission du tungstène à 4°K.

4. CONCLUSION. — 1° *Pour l'or.* — Les hypothèses de Lamb pour le calcul de la température effective étant vérifiées (le corps suit la loi de Debye et la condition $\Delta + \Gamma \gg 2k\theta$ est satisfaite), nos résultats de mesure à 77°K permettent bien de retrouver exactement la largeur Doppler Δ prévue par Lamb.

2° *Pour le tungstène.* — Les mêmes hypothèses de Lamb sont moins bien vérifiées : *a.* le corps suit moins bien la loi de Debye puisque θ passe de 400°K environ à T = 0°K à θ = 315°K à la température ambiante; *b.* la condition $\Delta + \Gamma \gg 2k\theta$ est moins bien satisfaite.

A 4°K, la formule (2) montre que la déformation de la résonance est faible, ce qui est vérifié expérimentalement (*fig.* 1). L'analyse conduit alors à un effet Doppler correspondant à une valeur de θ en bon accord avec les valeurs publiées ([3]).

A 77°K, la largeur Doppler Δ est très dépendante de θ, contrairement à ce qui se passe à la température ambiante. On peut ainsi en déduire une valeur de θ. Elle est nettement supérieure aux valeurs connues (436°K au lieu de 320°K).

Cet effet peut être interprété de la façon suivante :

1° à 4°K, seuls les premiers niveaux de vibration sont excités, et le début du spectre de vibration peut être alors assimilé à une parabole. On peut ainsi considérer que le corps suit la loi de Debye;

2° à 77°K, une partie beaucoup plus importante du spectre de vibration est excitée et il ne peut plus être assimilé à une parabole. Les valeurs de θ déduites de la courbe de chaleur spécifique et de nos mesures sont alors des températures fictives et il n'est pas anormal qu'elles soient différentes. Il serait intéressant d'introduire, dans le calcul de Lamb, un spectre de vibration correspondant mieux à celui du tungstène que le spectre de Debye, et de comparer alors la forme de la résonance ainsi obtenue à nos résultats expérimentaux.

Ceci montre que, pour obtenir les paramètres de résonance, il faut prendre avec réserves la valeur de θ déduite de la courbe de chaleur spécifique pour le calcul de la température effective, surtout si celle-ci entraîne une correction importante, ou si la largeur Doppler Δ est grande par rapport à Γ.

(*) Séance du 24 septembre 1962.

([1]) W. E. LAMB, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 190.
([2]) A. C. ZEMACH et coll., *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 118.
([3]) WAITE et coll., *Phys. Rev.*, 104, n° 5, 1956, p. 1240.
([4]) C. L. M. LE PIPEC et J. LAFOUCRIÈRE (sous presse).
([5]) A. MICHAUDON et coll., *Comptes rendus*, 255, 1962 (à paraître).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Schéma des niveaux excités du protactinium* 234. Note (*) de MM. **Roger Foucher, Jean Mérinis, Alceu de Pinho** et **Manuel Valadares**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude du ^{234}Pa constitué d'un nombre impair de protons et de neutrons a été entreprise dès 1921 par Hahn [1] qui reconnut que ce noyau pouvait exister dans deux états, l'un étant l'état fondamental, l'autre étant vraisemblablement un état excité de période relativement longue (1,18 mn). Diverses techniques de préparation de ces sources de ^{234}Th mises au point ces dernières années [[2], [3]] ont permis d'étudier finement les spectres β, d'électrons de conversion interne et γ. De l'ensemble des travaux [[4] à [11]] on pouvait déduire qu'un seul schéma de niveaux ou le schéma symétrique pouvait expliquer les données expérimentales. De récentes mesures effectuées au laboratoire [12] ont mis en évidence un rayonnement supplémentaire qui conduit à éliminer le schéma publié dans [11] au profit du schéma symétrique (*figure*).

Étude du spectre d'électrons de conversion interne de basse énergie. — On déduit les principaux résultats suivants (tableau) :

Énergies des γ (keV).	Nature.	Intensité relative de quelques raies d'électrons.
29,88 [a]	E_2	$M_{II}/M_{III} \sim 1/1$, $M_{II}(29,88) \sim L_{II}(43,89)$
43,89 [c]	E_2	$L_{II}/_{III} \sim 1/1$
63,21 [a]	$M_1 + E_2$ (?)	$L_I/L_{II}/L_{III} \sim 1/0,4/0,4$, $L_I(63,21) \sim 0,4\ L_I(43,89)$
63,64 [a]	E_1	$L_I/L_{II}/L_{III} \sim 100/80/106$
69,8 ou 73,4 [d] ...	$M_i\ (i > 2)$	$L(M_i)/M_{III}(63,64) \sim 1/1$
93,08 [a]	M_1	$L_I/L_{II} \sim 10/1$, $L_I/L_{III} \sim 150/1$, $L/O \sim 60/1$
93,52 [a]	E_1	$L_I/L_{II}(93,08) \sim 1/6$
102 [b]	E_2	$L_{II}/L_{III}(93,08) \sim 1/1$
228 [b]	M_1	$K/O_I(93,08) \sim 4/10$
–	–	$K(228) \sim 1/3$ transition UZ

[a] UX_2 ; [b] $UZ \rightarrow {}^{234}U$; [c] ^{234}U ; [d] $UX_2 \rightarrow UZ$.

Étude du spectre γ de basse énergie. — 1° On n'observe pas de photons de 29,9 kV, mais seulement un rayonnement complexe de fluorescence L, de 63 et 93 kV (ces derniers étant dans les proportions 0,85 à 1) ainsi que des XK et XL de ^{234}U dont les proportions sont connues par des mesures de coïncidences $\beta - \gamma$: $I(X_K) \sim I(X_L) \sim 0,6\ \%$ des transitions $UX_2 \rightarrow {}^{234}U$.

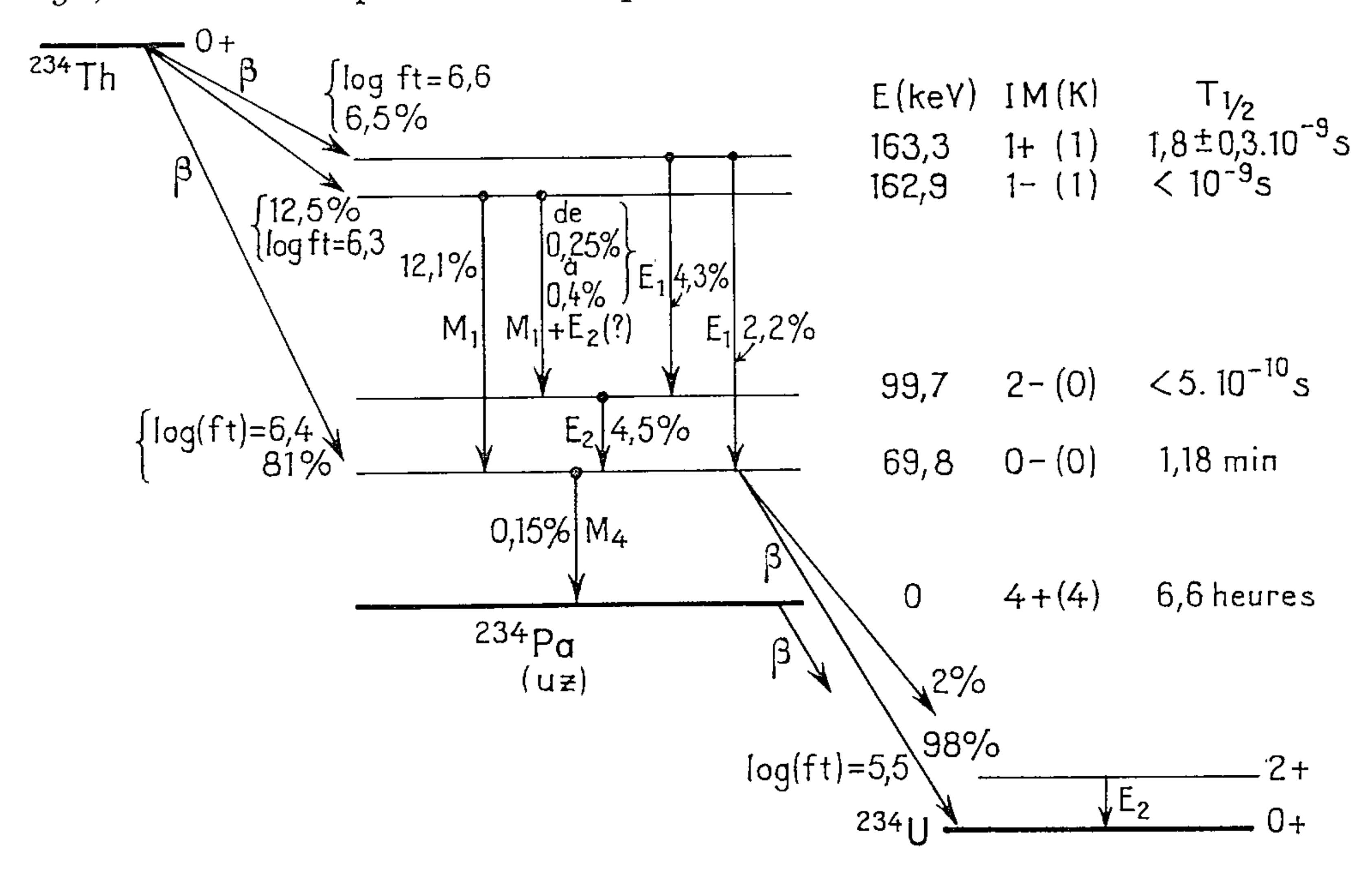
2° Le coefficient de fluorescence L moyen est $0,52 \pm 0,03$.

3° Les coefficients de conversion interne sont :

$$\alpha_1(29,88) > 130, \qquad \alpha_1(63) = 0,32 \pm 0,03, \qquad \alpha_1(93) = 2,0 \pm 0,2.$$

La valeur donnée pour α_1 (63) tient compte d'une correction due à l'influence des coïncidences $X_L - X_L$ dans le ^{234}U, mais cette correction a peut-être été surévaluée; sans cette correction $\alpha_1(63) = 0,37 \pm 03$. De toute façon, la valeur un peu trop grande pour E_1 pur s'explique par la

présence du rayonnement de 63,21 keV $M_1 + E_2$ (?) à côté du rayonnement E_1 de 63,64 keV. L'anomalie qui avait été signalée ([9]) du coefficient de conversion du M_1 de 93,08 keV s'explique par la présence du rayonnement de 93,52 keV. A partir de α_1 (93), du coefficient théorique pour un M_1 et des intensités relatives des électrons de conversion, on trouve que α_1 (93,52) = 0,14, alors que le coefficient théorique pour un rayonnement E_1 de cette énergie est 0,11 (Sliv). Il est donc bien clair que cette transition de 93,52 keV est dipolaire électrique.



Décomposition des spectres β à partir des mesures d'intensités X, X — γ. $UX_2 \rightarrow {}^{234}U$. — A partir des intensités X_K et X_L dans ^{234}U, déduites des coïncidences β durs-γ, on trouve que 97 à 98 % des transitions β de UX_2 aboutissent au niveau fondamental 0 + de ^{234}U, que le niveau 2 + de 43,89 keV est peuplé par ∼1 % des transitions. Du log (*ft*) et du rapport d'embranchement précédent, on déduit que le spin du niveau isomérique (UX_2) est 0^-.

$UX_1 \rightarrow UX_2$. — A partir de cette dernière donnée, des intensités relatives des électrons de conversion interne des transitions de 43,89 et 29,88 keV, des intensités relatives des transitions γ de UX_1 on déduit que :

6,5 % des transitions β du ^{234}Th aboutissent au niveau de 163,3 keV;

12,5 % des transitions β du ^{234}Th aboutissent au niveau de 162,9 keV;

81 % des transitions β du ^{234}Th aboutissent au niveau de 69,8 keV (UX_2).

Embranchement $UX_2 \rightarrow UZ$, ^{234}U. — D'après les proportions relatives des électrons de conversion attribués à la désintégration $UZ \rightarrow {}^{234}U$ on trouve que;

0,15 % des transitions vont de $UX_2 \rightarrow UZ$ (transition γ (M_4);

99,85 % des transitions vont de $UX_2 \rightarrow {}^{234}U$ (transition β dur).

Vies moyennes. — Les anciennes mesures effectuées à notre Laboratoire des périodes des niveaux d'où sont issues les transitions γ de 29,88 et 63,64 keV donnaient $T_{1/2}(29,88) < 5.10^{-10}$ s et $T_{1/2}(63,64) = 1,8 \pm 0,03.10^{-9}$ s [13]. La période rapide des rayonnements de 93 keV est inférieure à 10^{-9} s. La mise en évidence de la complexité des rayonnements de 63 et 93 keV oblige de reprendre ces mesures. La transition isomérique serait de nature M_4 d'après l'ensemble [14] des résultats; ceci est en accord avec le fait que sa probabilité de transition serait 4,2 fois plus petite que la probabilité théorique de Weisskopf et que ce facteur est approximativement le même pour toutes les transitions M_4.

Nature des niveaux excités. — D'après les log (*ft*), la nature des transitions, spin et parité des niveaux serait le suivant : fondamental, 4^+; isomérique, 0^-; 99,7 keV, 2^-; 162,9 keV, 1^-; 163,3 keV, 1^+.

Le niveau 2^- est certainement collectif, les niveaux 0^- et 1^+ sont des niveaux « de particules ». La nature du niveau 1^- est moins simple, mais il correspond vraisemblablement, pour l'essentiel au deuxième terme du doublet (0^-, 1^-). On doit s'attendre à trouver le niveau 1^- de rotation dans la même région d'énergie.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) O. HAHN, *Naturwiss.*, 9, 1921, p. 84; L. MEITNER, *Z. Physik.*, 17, 1923, p. 54.
(2) J. MERINIS et G. BOUISSIÈRES, *Ann. Chim. Acta*, 25, 1961, p. 498.
(3) S. BJORHOLM et O. B. NIELSEN, *Nucl. Phys.*, 30, 1962, p. 488.
(4) ZIJP, *Tom. Sizoo Physica*, 20, 1954, p. 727.
(5) P. H. STOKER, M. HEERSCHAP et ONG PING HOK, *Physica*, 194, 1953, p. 433.
(6) E. F. DE HAAN, G. J. SIZOO et P. KRAMER, *Physica*, 21, 1955, p. 803.
(7) ONG PING HOK, J. TH. VERSCHOOR et P. BORN, *Physica*, 22, 1956, p. 465.
(8) R. FOUCHER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1800.
(9) R. FOUCHER, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 508; *Thèse*, Paris, 1961.
(10) A. M. ADAMSON, M. DUQUESNES et R. FOUCHER, *Journ. Phys. Rad.* (sous presse).
(11) A. M. ADAMSON, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1962.
(12) R. FOUCHER, J. MERINIS, A. DE PINHO et M. VALADARES, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 882.
(13) H. VARTAPETIAN, *Ann. Physique*, 1958.
(14) R. FOUCHER, J. MERINIS, A. G. DE PINHO et M. VALADARES, à paraître au *Nuovo Cimento*.

(*Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire
et Centre de Spectrométrie nucléaire et de Spectrométrie de Masse du C. N. R. S.,
Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouveau réseau d'isothermes de la wüstite solide.* Note (*) de MM. **Paul Raccah** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Paul Pascal.

Selon deux Notes précédentes [(1), (2)], à une température absolue T donnée, il existe une relation linéaire entre le logarithme de la pression p' de l'oxygène gazeux en équilibre avec la wüstite solide et le rapport x des fractions atomiques de l'oxygène et du fer de cet oxyde : cette propriété expérimentale est traduite par l'équation

$$\log p' = Mx + N. \qquad (1)$$

Nous avons donné antérieurement [(1), (2)], des relations approchées fournissant non pas M et N mais A = 1/M et B = — N/M en fonction de T. Ces relations avaient été établies en utilisant les résultats de divers auteurs et nos tout premiers résultats qui semblaient concordants.

L'exploration systématique du domaine de la wüstite entre 800 et 1 250°C, par thermogravimétrie en atmosphère oxydoréductrice contrôlée, révèle des variations inattendues de M et N en fonction de T.

Deux intervalles de température doivent être distingués.

1. *De* 910 *à* 1 250°C. — Pour chaque isotherme, les constantes M et N ont été calculées par la méthode des moindres carrés, au moyen des résultats de six à huit équilibres réversibles, à peu près régulièrement répartis entre les deux frontières wüstite/fer et wüstite/magnétite. Le tableau I les donne avec cinq chiffres bien que l'intervalle de confiance calculé par la méthode statistique classique soit en valeur relative de l'ordre de ± 0,01 à ± 0,03.

Tableau I.

°C.	T (°K).	M.	N.
1 250	1 523	23,422	—35,797
1 200	1 473	24,145	—37,227
1 167	1 440	24,918	—38,487
1 160	1 433	25,388	—39,083
1 140	1 413	24,406	—38,280
1 122	1 395	24,295	—38,460
1 067	1 340	24,035	—38,996
1 000	1 273	22,254	—38,157
950	1 223	21,195	—37,945
920	1 193	20,502	—37,793

2. *De* 910 *à* 800°C. — Les phénomènes semblent, à première vue, plus compliqués.

Les isothermes ne sont plus formées d'une seule droite mais de deux droites qui se coupent pour une certaine valeur X de x, variable avec la température. L'équation (1) s'applique encore à chacune des deux portions

rectilignes de l'isotherme mais avec des valeurs distinctes de M et N. D'autre part, pour chaque portion d'isotherme, les variations de M et N semblent capricieuses. Enfin, si l'on désigne par M et N les caractéristiques de la portion d'isotherme correspondant aux valeurs de x inférieures à X et par M' et N' celles de la portion d'isotherme correspondant aux valeurs de x supérieures à X, on constate les inégalités suivantes :

$$M < M' \quad \text{et} \quad N > N'. \tag{2}$$

Devant ces résultats très curieux, nous avons été amenés à multiplier les isothermes dans cet intervalle de température, surtout au voisinage des températures où l'une des grandeurs M, M', N ou N' variait brusquement. Les résultats qui figurent dans le tableau II, ont été obtenus à partir de cent seize états d'équilibre distincts, parfaitement reproductibles, leur précision est du même ordre de grandeur que celle des résultats du tableau I.

TABLEAU II.

°C.	T(°K).	M.	N.	X.	M'.	N'.
900	1 173	19,709	−37,408	1,0939	27,503	−45,934
880	1 153	15,852	−33,731	1,0797	25,737	−44,404
875	1 148	18,075	−36,171	1,0870	25,398	−44,132
870	1 143	20,664	−39,058	1,0913	25,055	−43,850
865	1 138	19,036	−37,411	1,0867	24,110	−42,925
860	1 133	14,382	−32,635	1,0676	24,121	−43,033
855	1 128	20,838	−39,588	1,0902	24,763	−43,867
850	1 123	20,766	−39,630	1,1062	33,876	−54,133
840	1 113	19,473	−38,468	1,0908	25,003	−44,500
820	1 093	18,726	−38,162	1,0836	23,642	−43,489

Dès 800°C, l'isotherme est une courbe continue sans point singulier et il est impossible de la caractériser par des constantes telles que M et N. Tout au plus avons-nous pu déterminer ces constantes pour la tangente à cette courbe en ses deux extrémités, l'une à la frontière wüstite/fer, l'autre à la frontière wüstite/magnétite, et constater que les constantes M et N pour la première, M' et N' pour la seconde, paraissent en continuité avec les valeurs que nous donnons à la fin du tableau II.

Remarque I. — Les équations approchées que nous avons données antérieurement [(1), (2)], donnent exactement les valeurs de M et N relatives à 1 200°C figurant dans le tableau I. Comme les variations de M et de N ne sont pas très grandes dans le premier intervalle de température considéré, on comprend que des équations aussi simples aient permis d'obtenir une approximation déjà intéressante. On constate d'autre part que ces mêmes équations simples donnent dans le second intervalle de température considéré, des valeurs de M et N toujours comprises entre les valeurs M et M' ou N et N' figurant dans le tableau II et souvent très

proches de leurs moyennes respectives. C'est pourquoi, tout en conduisant à une approximation moins bonne, ces équations simples sont encore utilisables.

Remarque II. — Les faits observés dans le second intervalle de température suggèrent évidemment l'hypothèse de l'existence de deux variétés de wüstite, l'une plus riche en oxygène et l'autre moins riche.

Nous ne pouvons développer nos idées sur cette question, ni donner des équations plus précises pour exprimer les variations de M et N en fonction de la température, avant d'avoir exposé les lois théoriques auxquelles obéissent M et N, ce que nous ferons dans une prochaine publication.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) P. Raccah et P. Vallet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2682.

(2) P. Raccah et P. Vallet, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2555.

(*Département de Chimie physique de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise*
et *Laboratoire de Chimie minérale A de la Faculté des Sciences de Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de la lumière polarisée circulaire sur l'eau saturée d'anhydride carbonique.* Note (*) de M. **Paul Corriez**, présentée par M. Jean Wyart.

Il a été exposé à un faisceau de lumière polarisée circulaire, soit droite, soit gauche, un flacon plat rempli d'eau distillée (contenant 5 ml/l d'une solution de merseptyl à 1 %), saturée par un courant lent d'anhydride carbonique amené en bulles fines par un barbotteur en verre fritté.

Le dispositif utilisé comportait, comme dans les recherches précédentes ([1]), une lampe à vapeur de mercure de 500 W, une cuve à faces parallèles à circulation d'eau destinée au refroidissement, un polaroïd suivi d'une lame quart d'onde donnant de la lumière circulaire, soit droite, soit gauche. Les irradiations duraient jusqu'à 500 h; des prélèvements étaient effectués à intervalles réguliers et des observations polarimétriques faites sur ces prélèvements. Les rotations A^0 étaient mesurées en tubes de 4 dm de longueur pour la raie D du sodium à l'aide d'un polarimètre Zeiss au centième de degré.

Les résultats suivants ont été obtenus pour deux séries de mesures, après des irradiations en lumière polarisée circulaire, soit droite, soit gauche. Les tableaux donnent les temps d'exposition T exprimés en heures, les rotations A_i pour les liquides irradiés, A_t pour des liquides témoins, c'est-à-dire soustraits à l'action du rayonnement et les différences $\Delta A = A_i - A_t$.

T.	A_i.	A_t.	$\Delta A = A_i - A_t$.
	Lumière polarisée circulaire gauche.		
0	−0,14	−0,14	0,00
100	−0,20	−0,14	−0,06
200	−0,30	−0,14	−0,16
300	−0,34	−0,14	−0,20
400	−0,40	−0,14	−0,26
	Lumière polarisée circulaire droite.		
0	−0,15	−0,15	0,00
100	−0,13	−0,15	+0,02
200	−0,12	−0,15	+0,03
300	−0,11	−0,15	+0,04
400	−0,06	−0,15	+0,09
500	−0,04	−0,15	+0,11

Comme on peut le voir à la lecture de ces tableaux, les rotations A_i vont en croissant dans le sens négatif pour l'effet de la lumière circulaire gauche et en croissant dans le sens positif dans le cas de la lumière circulaire droite, cet accroissement en fonction du temps d'exposition étant plus marqué dans le premier cas.

Le fait que le produit de la réaction photochimique est un glucose fera l'objet d'une publication ultérieure. Ce fait avait déjà été signalé par D. Berthelot [2].

Le merseptyl utilisé en très faible quantité, est un antiseptique nécessaire pour empêcher l'altération par culture, ou fermentation du glucose, soit droit, soit gauche susceptible de se former. Il a été vérifié, lors d'expériences témoins ayant duré 200 h, soit en lumière circulaire droite, soit en lumière gauche, que la présence de merseptyl ne fait pas varier la rotation polarimétrique au degré de précision près de nos lectures.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 106.

(2) D. Berthelot, *Comptes rendus*, 40, 1910, p. 1690.

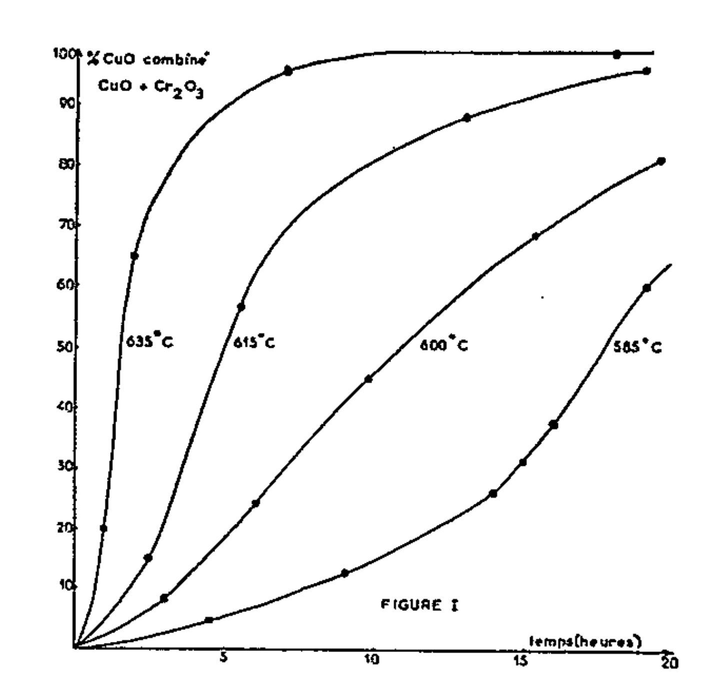
(*Faculté de Pharmacie, Paris*, 6e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique de la formation du chromite cuivrique par réaction à l'état solide.* Note (*) de MM. **Henri Charcosset**, **Pierre Turlier** et **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

La formation de chromite cuivrique par chauffage du mélange des oxydes de chrome et de cuivre est un processus autocatalytique. Le catalyseur est le chromite lui-même; il intervient dans la décomposition du chromate de cuivre qui est l'une des étapes réactionnelles mises en évidence.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons exposé les résultats obtenus sur la formation du chromite cuivrique par chauffage dans différentes conditions du mélange des oxydes cuivrique et chromique diversement préparés. Le présent travail est relatif à l'étude cinétique de la même réaction entre solides.

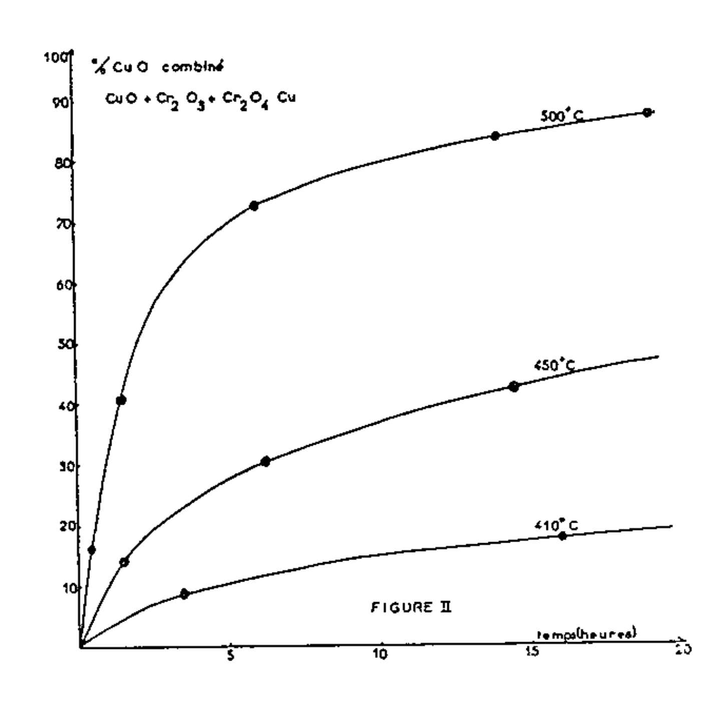
Nous avons utilisé un mélange stœchiométrique d'oxyde de chrome préparé par décomposition du bichromate d'ammonium et d'oxyde cuivrique obtenu par déshydratation de l'hydroxyde. Avant mélange, chaque oxyde est chauffé 24 h à l'air à 650°C; leurs surfaces spécifiques sont alors respectivement de 20 et 3 m^2/g. Les isothermes obtenues, représentées par la figure 1 donnent, en fonction du temps, la fraction d'oxyde cuivrique combinée et déterminée par analyse chimique selon la méthode précédemment décrite (*loc. cit.*). En dessous de 550°C, la formation de chromite n'est pas observée même après un chauffage de 24 h.



Il est assez inattendu de constater que la cinétique de la réaction étudiée a une allure autocatalytique nettement marquée bien que la vitesse soit relativement modérée. Par analogie avec la décomposition des formiates de cuivre étudiée par l'un de nous, Schuffenecker et Prettre ([2]), et qui présente le même aspect cinétique, nous avons attribué ce phénomène catalytique au produit de la réaction, c'est-à-dire au chromite.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons ajouté au mélange de départ 10 % de chromite cuivrique préparé par la méthode d'Adkins ([3]), c'est-à-dire

par décomposition du sel complexe $Cu(OH)NH_4CrO_4$, et nous obtenons les isothermes de la figure 2. On constate alors que la réaction n'est plus



autocatalytique, qu'elle est plus rapide qu'en l'absence de chromite et enfin, qu'elle commence à température beaucoup plus basse. Si l'on ajoute seulement 1 % de chromite au mélange de départ, on obtient des résultats analogues mais les courbes traduisent encore un léger effet autocatalytique.

Ces résultats, et en particulier l'abaissement important du seuil thermique de la réaction, nous amènent à envisager un processus complexe dont l'effet catalytique ne serait que l'un des facteurs.

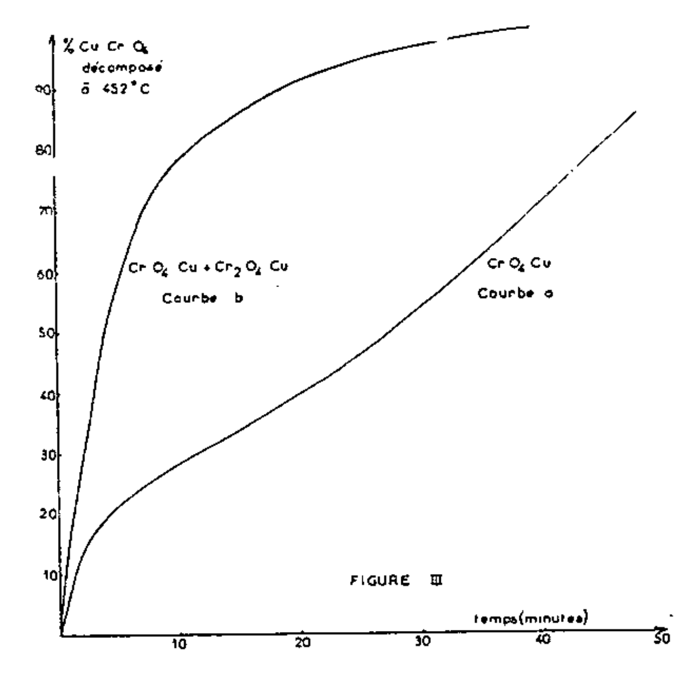
Nous pouvons envisager les trois réactions suivantes :

$$CuO + Cr_2O_3 = CuCr_2O_4, \tag{1}$$

$$2CuO + Cr_2O_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightleftharpoons 2CuCrO_4, \tag{2}$$

$$2CuCrO_4 = CuCr_2O_4 + CuO + \frac{3}{2}O_2, \tag{3}$$

la réation (2) ayant certainement lieu puisque, dans la Note précédente (*loc. cit.*), nous signalions la formation de chromate au cours de l'élaboration du chromite.



Avec le seul mélange des deux oxydes, la réaction (1) démarre au-dessus de 550°C en même temps que s'établit l'équilibre (2) presque totalement

déplacé vers la gauche. Dès leur apparition, les premiers germes de chromite produits par (1) catalysent (3) et, de ce fait, déplacent vers la droite l'équilibre (2) et donnent au processus son allure autocatalytique. En présence de chromite au départ, et dès 400°C, se sont l'équilibre (2) et la réaction (3) qui deviennent prépondérants et le phénomène n'est plus autocatalytique.

Pour vérifier ce dernier point, nous avons étudié la cinétique de décomposition du chromate de cuivre pur (courbe *a*, *fig.* 3) et du mélange chromate-chromite (courbe *b*, *fig.* 3). Les résultats obtenus confirment notre hypothèse puisque nous observons une décomposition autocatalytique du chromate seul et une réaction normale et beaucoup plus rapide en présence de chromite.

La formation du chromite cuivrique par réaction à l'état solide des deux oxydes est donc bien autocatalytique, le chromite formé catalysant la décomposition du chromate qui est l'une des étapes du processus réactionnel.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) H. Charcosset, P. Turlier et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2990.
(2) R. Schuffenecker, Y. Trambouze et M. Prettre, *Ann. Chim.*, 7, 1962, p. 127.
(3) H. Adkins et R. Connor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1092.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S., Lyon-Villeurbanne.*)

METALLOGRAPHIE. — *Germination et croissance des fils et des plaquettes de sesquioxyde de fer.* Note (*) de M. **Jean Bigot** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons indiqué le rapport entre la morphologie et la nature chimique des « whiskers » d'oxyde, obtenus par corrosion du fer dans un mélange à 10 % de vapeur d'eau dans l'argon. Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier les différentes phases de la réaction.

Nous avons suivi l'oxydation du fer par la vapeur d'eau en prélevant toutes les 30 mn une portion d'un fil oxydé à 400°C et en observant celle-ci directement au microscope électronique en transmission. On constate que la croissance des plaquettes de sesquioxyde cubique commence avant la fin de la deuxième heure et que celles-ci couvrent uniformément la surface après 3 h d'oxydation. Lors de leur croissance elles conservent sensiblement le même rapport de dimensions ce qui montre qu'elles se développent à la fois par le sommet et par les bords. Des stries parallèles aux arêtes du sommet (*fig.* 1) semblent correspondre à différents stades de croissance plutôt qu'à la présence de tensions dans l'oxyde ([2]).

Nous avons étudié la germination des « whiskers » en observant des répliques au carbone de la surface d'une plaquette de fer oxydé 2 h à 400°C. Le fer

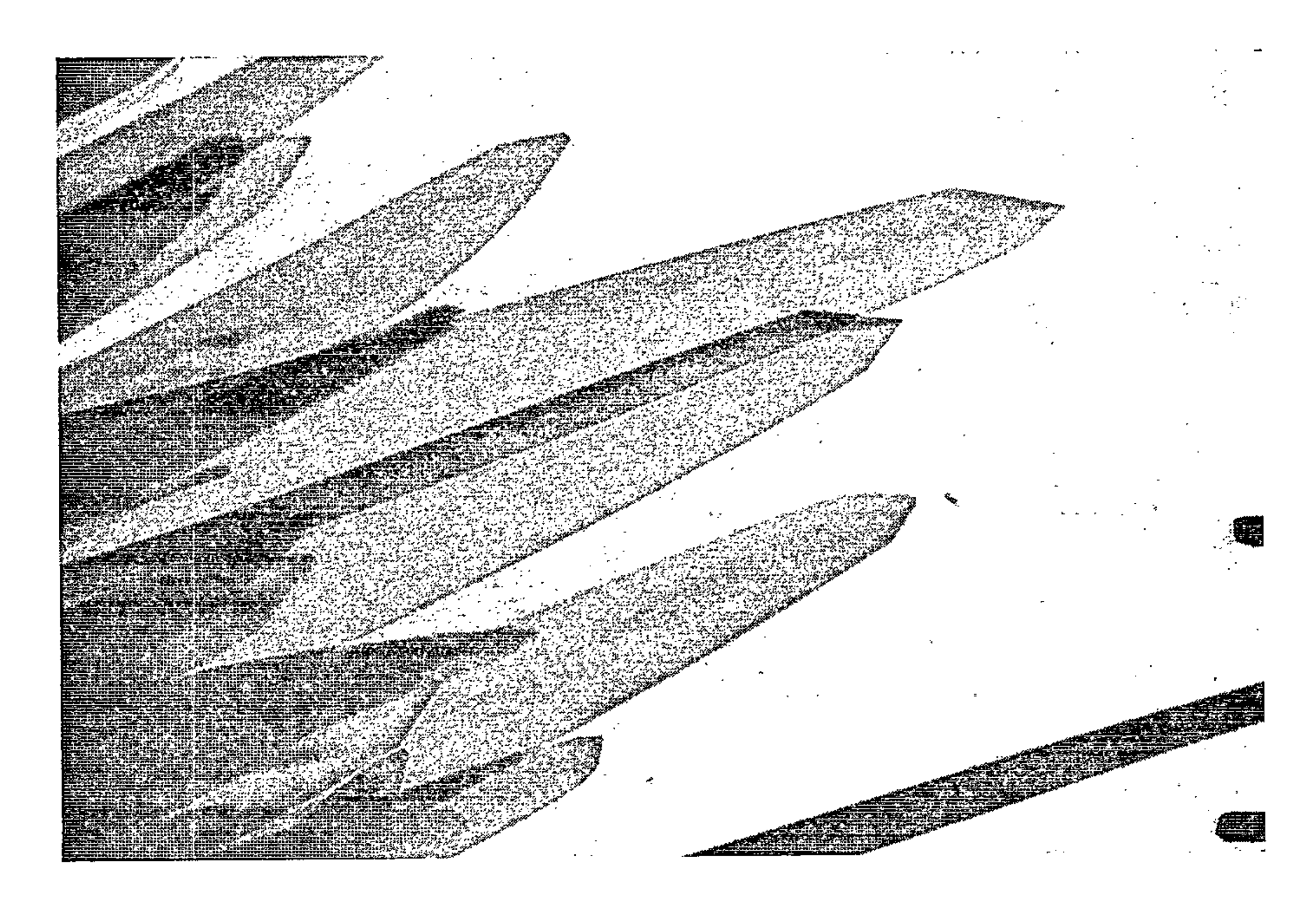


Fig. 1. — Plaquettes de sesquioxyde cubique obtenues par oxydation à 400°C du fer dans la vapeur d'eau.
On note la présence de stries. (G × 22 000.)

utilisé est un fer de haute pureté dont l'oxyde présente une surface régulière qui permet l'observation de sa structure alors que l'oxyde formé sur le fer Armco est trop perturbé pour être observable. Nous avons ainsi constaté que les « whiskers » apparaissent après la formation d'une couche d'oxyde présentant des figures de croissance ([3]) et que la germination s'effectue autour des hétérogénéités de surface et aux joints de grains de l'oxyde (*fig.* 2).

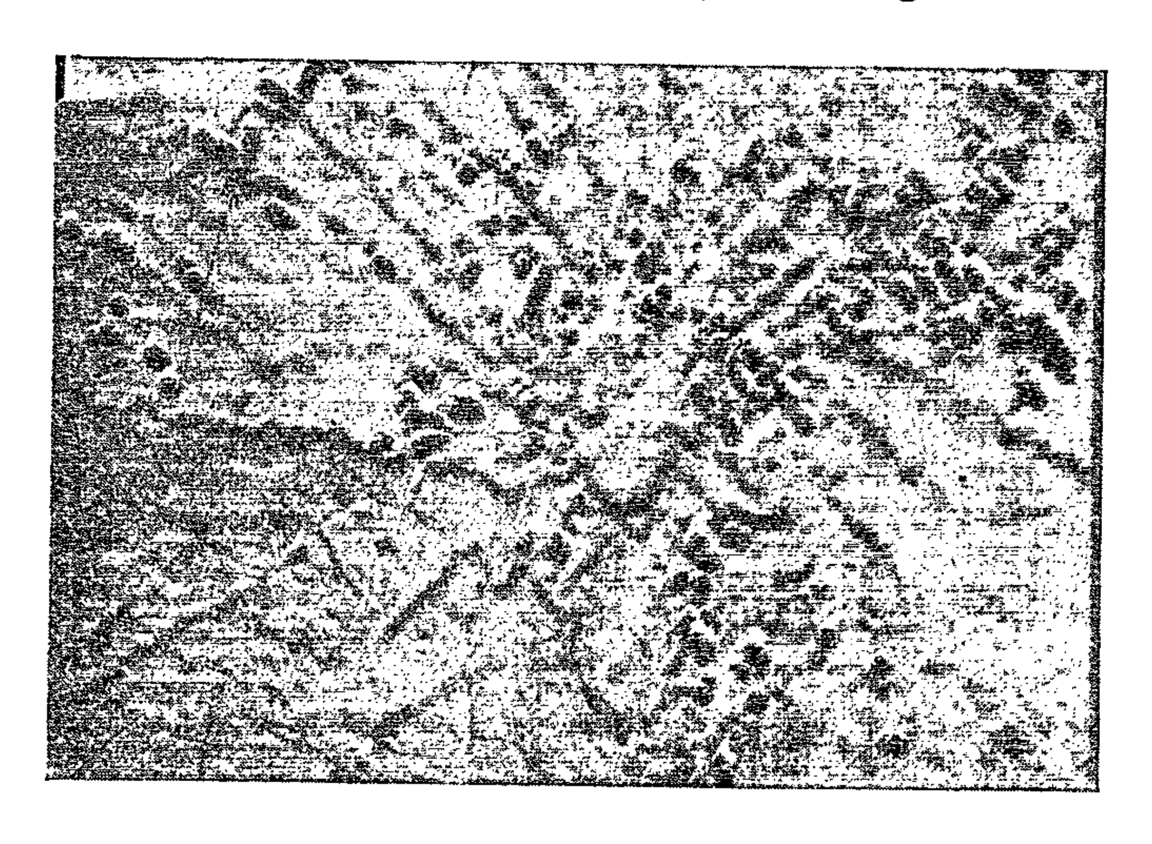


Fig. 2 *a*.



Fig. 2 *b*.

Fig. 2. — Répliques d'une surface de fer oxydé à 400°C pendant 2 h. Les « whiskers » apparaissent autour des hétérogénéités de surface (*a*) et sur les joints de grains de l'oxyde (*b*). (G × 8 000.)

La nature de la couche d'oxyde est la même pendant toute la durée de l'oxydation, avant et après la formation des « whiskers ». Il s'agit d'une solution solide magnétite-sesquioxyde cubique.

Aux températures supérieures à 400°C et en particulier à 550°C le fer se recouvre d'une couche de magnétite. Si l'argon est totalement débarrassé

de traces d'oxygène la germination des « whiskers » ne semble pas se produire. En présence de traces d'oxygène il apparaît des fils de sesquioxyde rhomboédrique semblables à ceux observés par J. Paidassi [4] dans le cas de l'oxydation de fer à l'air. La germination des fils se fait sur la couche de magnétite après une période d'induction dont la durée dépend de la teneur en oxygène du mélange gazeux. Les fils se développent par le sommet [5]. Pour que la couche de sesquioxyde rhomboédrique signalée dans la Note précédente se forme à la surface de la magnétite, il est nécessaire que les « whiskers » aient atteint un certain stade de développement.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

[1] J. Bigot et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2580.

[2] R. Lasko et K. Tice, *J. Appl. Phys.*, 33, n° 6, 1962, p. 2045.

[3] J. Benard, *Reactivity of Solids*, J. H. Boer, 1961, p. 362.

[4] J. Paidassi, *Acta Meta*, 1958, p. 778.

[5] R. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 1957, p. 1212-1219; *C. A.*, 52, n° 2695 *d*.

(*C. E. C. M., Vitry.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Produits de l'action du mercure sur quelques organolithiens.* Note (*) de MM. **Gérard Beinert** et **Jacques Parrod**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du mercure sur le dilithio-1.5 pentane, donne le cyclopentaméthylène-mercure, son dimère, et un mélange de polymères, caractérisés par l'action des halogènes. Les polymères se transforment en dimère lorsqu'on les traite longuement par le benzène bouillant. Dans des conditions analogues, les ω, ω'-dilithiens dérivés du butane, de l'hexane et du décane fournissent des organomercuriques, tandis que le naphtalène-lithium perd simplement son métal.

L'action de l'amalgame de sodium sur les dihalogéno-ω, ω' alcanes a été étudiée par J. Braun ([1]), S. Hilpert ([2]), et plus récemment par D. Martin ([3]). Ils obtiennent une huile, des cristaux et une poudre plus ou moins cristalline, mais ne sont pas d'accord sur leur nature.

Nous avons repris ces synthèses par un procédé original. Il consiste à préparer d'abord une solution à 5 %, dans l'éther, du dérivé ω, ω'-dilithié d'un alcane, puis à l'agiter sous atmosphère d'argon, avec un grand excès de mercure. Ce métal s'échange avec le lithium, suivant une réaction généralisant celle qui a été découverte par K. Ziegler ([4]) pour les monolithiens,

$$2\,R{-}Li + Hg \rightarrow R{-}Hg{-}R + Li.$$

Nos résultats les plus complets concernent le dilithio-1.5 pentane; il fournit des produits semblables à ceux qu'obtiennent les auteurs cités. Une poudre blanche, en suspension dans la couche éthérée, est séparée par filtration; l'éther évaporé laisse une huile mêlée à des cristaux. Elle est distillée sous 2.10^{-5} mm de mercure à 95°, puis à plusieurs reprises à la température ambiante, donnant finalement un liquide incolore, d'odeur caractéristique des organo-mercuriques. Malgré son point d'ébullition élevé, il apparaît qu'on se trouve en présence du cyclopentaméthylène-mercure,

$$\ulcorner(CH_2)_5{-}Hg\urcorner$$

sans doute mélangé à un peu de son dimère. Sa composition centésimale est en effet celle qu'on attendait, mais sa masse moléculaire, déterminée par cryoscopie dans le benzène, atteint 307. L'extrapolation des résultats à concentration nulle est si nette que la différence avec la valeur calculée, 270, dépasse largement l'erreur expérimentale possible. Par ailleurs, l'action d'une quantité équimoléculaire de brome ou d'iode, en solution dans l'hexane fournit avec un excellent rendement l'halogéno-1 halogénomercuri-5 pentane correspondant,

$$X{-}(CH_2)_5{-}HgX \qquad (X = Br \text{ ou } I),$$

cristaux très fins solubles dans l'éther, l'hexane et le benzène, F 84° (X = Br), F 60°5 (X = I).

Il est possible d'isoler en outre un peu de dihalogéno-1.5 pentane et d'halogénure mercurique, mais pas de dihalogénomercuri-1.5 pentane, ce qui prouve l'absence de dimère ou de polymères, du moins en proportion importante.

Les cristaux, isolés de l'huile précédente, cristallisent dans l'éther, F 120°. Ils sont identiques à ceux qui ont été signalés par les auteurs cités. Nos résultats confirment qu'ils représentent le cyclodipentaméthylène-mercure, dimère du précédent,

$$\left[\begin{array}{l}-(CH_2)_5-Hg- \\ -Hg-(CH_2)_5-\end{array}\right]$$

comme l'avait proposé D. Martin [3]. En effet, leur masse moléculaire déterminée par cryoscopie est de 532 (calculée, 540). Traités comme le monomère par l'iode ou le brome, ils fournissent non seulement l'halogéno-1 halogénomercuri-5 pentane correspondant, mais aussi le dihalogénomercuri-1.5 pentane,

$$XHg-(CH_2)_5-HgX \qquad (X = Br \text{ ou } I),$$

cristaux insolubles dans l'éther, l'hexane, très peu solubles dans le benzène, F 148° (X = Br), F 120° (X = I).

La poudre diffère du dimère cristallisé par le caractère progressif de sa fusion, de 35 à 85°, et sa solubilité faible dans les solvants courants, le sulfure de carbone excepté.

Nous avons mis en évidence une propriété curieuse de celle-ci; en suspension dans le benzène bouillant à reflux, elle passe en solution dans un délai de 8 jours, en se transformant intégralement en dimère cristallisé, F 120°. C'est là le procédé de préparation le plus avantageux de ce dernier. Cette transformation, la formation des deux catégories de dérivés halogénomercuriques par action respective de l'iode et du brome, sa composition centésimale, sa fusion peu nette, suggèrent qu'on se trouve en présence d'un mélange de polymères,

$$[-(CH_2)_5-Hg-]_n,$$

probablement cycliques.

Le traitement par le mercure des dilithio-1.10 décane, dilithio-1.4 butane et dilithio-1.-6 hexane conduit également à des organomercuriques. Lorsqu'on applique le même procédé au naphtalène-sodium, au naphtalène-lithium, ainsi qu'aux produits d'addition sodés ou lithiés de l'acétophénone, le métal alcalin n'est pas remplacé par le mercure, mais simplement éliminé.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) J. BRAUN, *Ber. d. chem. Ges.*, 46, 1913, p. 1782; 47, 1914, p. 490.

(2) S. HILPERT, G. GRÜTTNER, *Ber. d. chem. Ges.*, 47, 1914, p. 186.

(3) D. MARTIN, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1959.

(4) K. ZIEGLER, M. COLONIUS, *Ann. Chem.*, 479, 1930, p. 130. K. ZIEGLER, *Ber. d. chem. Ges.*, 64, 1931, p. 445.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence de la pression sur la vitesse de déflagration des mélanges brome-hydrogène.* Note de Mlle **Irène Dzamouranis** et M. **Jean Combourieu**, présentée par M. Paul Pascal.

La méthode du tube a été appliquée à l'étude de l'influence de la pression sur la vitesse normale de déflagration des mélanges brome-hydrogène. L'exposant obtenu permet de proposer une interprétation de la cinétique réactionnelle dans la flamme.

L'étude des flammes brome-hydrogène est intéressante en raison du petit nombre d'espèces chimiques qui interviennent : cinq seulement. On peut espérer élucider la cinétique réactionnelle de ces flammes et préciser leur mécanisme de propagation. L'étude de l'influence de la pression sur la vitesse normale (ou fondamentale) de déflagration, V_f, est susceptible d'apporter des indications à ce sujet. La méthode du tube avec divers perfectionnements a été utilisée ici ([1]) (propagation verticale ascendante, tube diaphragmé à l'extrémité d'inflammation; les gaz brûlés s'écoulent dans une réserve de grand volume de gaz inerte à la même pression que le mélange étudié). Nous n'insisterons pas sur les difficultés rencontrées dans la préparation des mélanges brome-hydrogène (appareillage en verre ou « Téflon »; graisse fluorée spéciale; garde d'acide sulfurique pur fréquemment changée dans le manomètre; protection des pompes à vide par des pièges; mélangeur avec agitation énergique pour éviter la condensation du brome pendant le remplissage et assurer l'homogénéité du mélange). Tous les mélanges ont été faits à la température ordinaire (21°C) avec une pression partielle de Br_2 voisine de 150 mm de mercure. La vitesse fondamentale de flamme est obtenue par la formule $V_f = V(\Sigma/A)$ (V, vitesse linéaire du mouvement uniforme; Σ, section droite de base de la flamme; A, aire du front de flamme). Pour chaque tube utilisé on a recherché la pression la plus élevée pour laquelle le front de flamme était encore stable et présentait la symétrie de révolution par rapport à l'axe du tube. L'influence refroidissante de la paroi est alors relativement faible. De bonnes photographies de ces fronts de flammes orangés ont pu être obtenues à l'aide d'une caméra spéciale ([1]). La vitesse linéaire est mesurée sur un enregistrement de la trace de la flamme avec une caméra à tambour tournant. Le domaine de pression étudié va de 80 à 250 mm de mercure environ (tubes de 78 et 59 mm de diamètre respectivement). Pour les mélanges pauvres en brome (voisins de 40 % Br_2) la propagation n'est pas complète. Par contre, la propagation est totale même pour les mélanges très riches (plus de 90 % Br_2). Cependant, pour plus de 60 % Br_2, il n'est plus possible de mesurer l'aire A avec précision, la traînée des gaz brûlés ne se distinguant

plus du front de flamme. Entre 45 et 60 % Br_2 l'influence de la pression p sur V_f peut se traduire par la loi

$$V_f = kp^{-0,27} \qquad (k = \text{Cte}) \quad (\textit{fig. } 1).$$

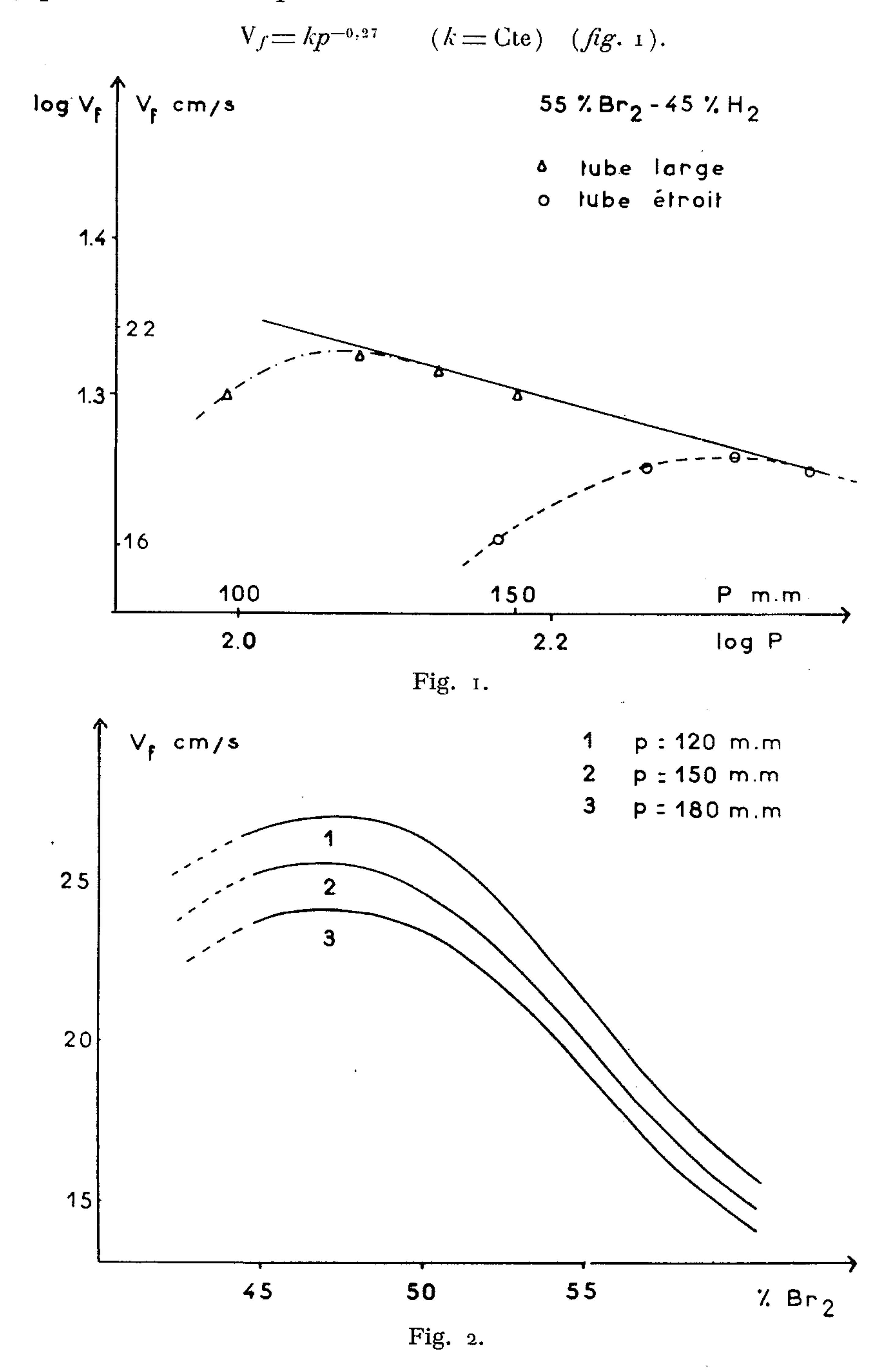


Fig. 1.

Fig. 2.

Le maximum de vitesse se situe sans doute du côté des mélanges plus pauvres en Br_2 que la stœchiométrie (*fig.* 2).

Interprétation de ce résultat. — La théorie de la propagation de la flamme par diffusion des radicaux actifs de Tanford et Pease [2] prévoit pour l'exposant de la pression — 0,25, ce qui est en bon accord avec notre

résultat. Les radicaux H joueraient un rôle prépondérant [3]. Cette théorie cependant n'est qu'approchée. On peut essayer d'étendre au cas de la flamme la théorie de l'état stationnaire qui permet d'expliquer la cinétique de la réaction de basse température. De l'expression classique de la vitesse de réaction obtenue par Bodenstein et Lind [4] :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}}[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1+\frac{k_4}{k_3}\frac{[HBr]}{[Br_2]}},$$

on tire en ce qui concerne l'influence de la pression totale p :

$$\frac{d[HBr]}{dt} \simeq p^{1,5}, \qquad \text{soit l'ordre global} \quad \nu = 1,5.$$

Les théories thermiques de la propagation des déflagrations (tenant compte de la diffusion des espèces initiales vers les gaz brûlés) [5] conduisent à l'expression

$$V_f \simeq p^{\frac{\nu}{2}-1}$$

(en négligeant l'influence de p sur la température de flamme), d'où pour $\nu = 1,5$:

$$V_f \simeq p^{-0,25}.$$

L'approximation de l'état stationnaire ($d[H]/dt$ et $d[Br]/dt$ négligeables devant $d[HBr]/dt$) paraît donc également satisfaisante dans le cas de la flamme. L'ordre global $\nu = 1,5$ est également en accord avec les résultats obtenus par Potter et Anagnostou [6] sur la variation du diamètre critique d'extinction avec la pression, en propagation descendante.

(1) J. Combourieu, *Thèse*, Paris, 1960; *Rev. I. F. P.*, 15, 1960, p. 1.
(2) C. Tanford et R. N. Pease, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 861.
(3) S. D. Cooley et R. C. Anderson, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1952, p. 1402.
(4) Bodenstein et Lind, *Z. Phys. Chem.*, 57, 1906, p. 168.
(5) D. A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*, Princeton University Press, 1955, p. 226.
(6) A. E. Potter et E. Anagnostou, *Seventh Symposium on Combustion*, Butterworths, London, 1959, p. 347.

(*Laboratoire de Chimie Générale, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'observation et la caractérisation de nouvelles bandes des systèmes* ($C^3\Pi - B^3\Pi$) *et* ($^2\Sigma - {}^2\Sigma$) *de l'azote dans le spectre de la décharge électrique haute tension à travers un mélange méthane azote.* Note de MM. **André Stoebner**, **Ralph Delbourgo** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

La décharge haute tension effectuée dans des conditions définies de débit et de pression dans un tube contenant des traces de méthane et un excès d'azote conduit à l'observation spectroscopique de nombreuses bandes dont certaines non encore signalées. On discute l'analyse et l'attribution de ces bandes aux systèmes de l'azote.

Une étude spectroscopique a été faite de la décharge électrique haute tension alternative (4 200 V, 3 kVA) à travers un fort courant d'azote contenant des traces de méthane en régime dynamique et sous basse pression. Dans les conditions expérimentales suivantes : débit de méthane : 1 à 2 ml/mn; débit d'azote : 320 l/h; pression : 3,5 mm; elle a permis d'observer la présence de nombreuses bandes, pour la plupart non encore signalées et qui peuvent être attribuées aux deux principaux systèmes de l'azote.

L'énergie d'excitation relativement basse n'a pas permis d'observer les transitions dues à des niveaux élevés de l'azote.

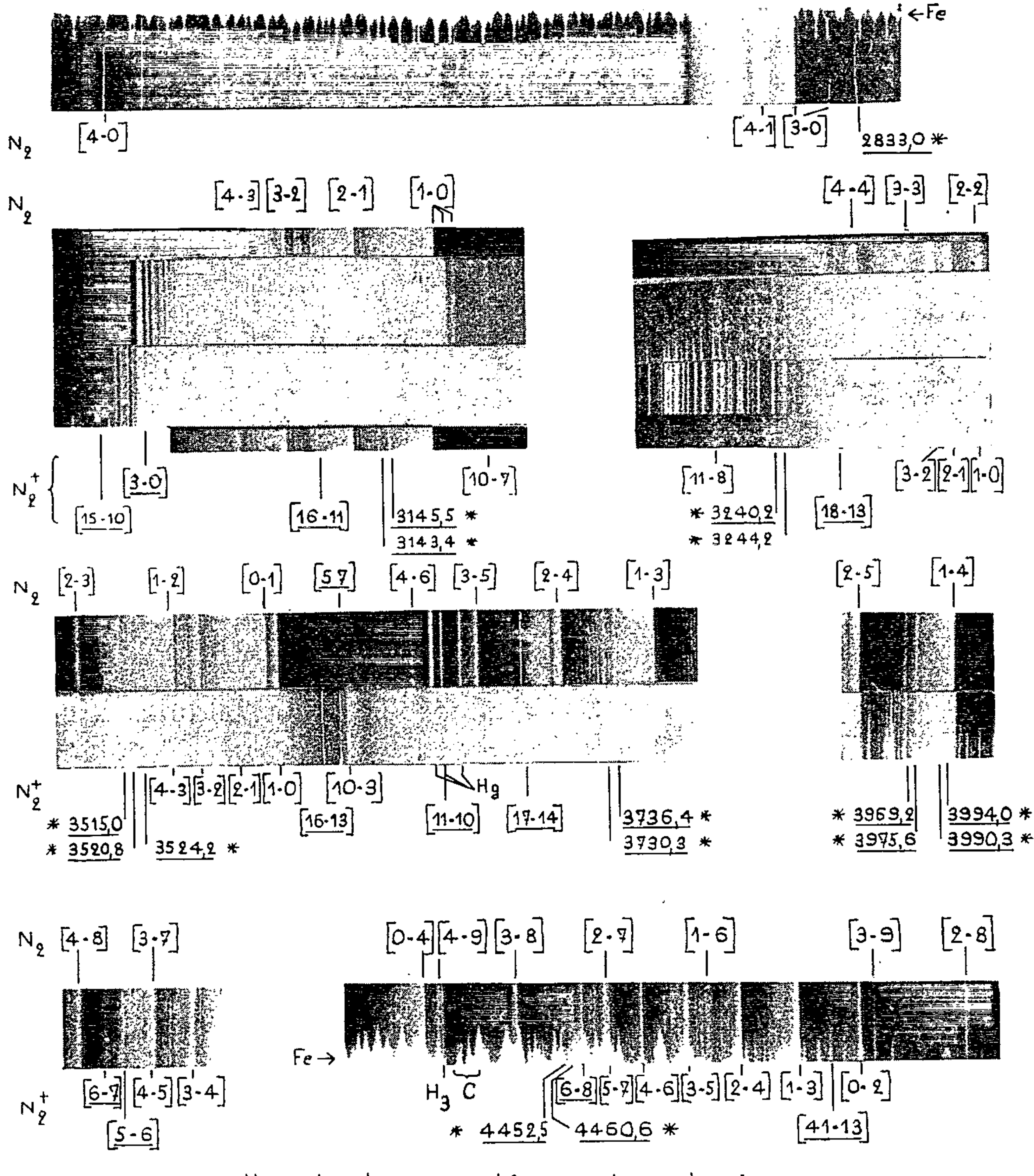
Émission des bandes de l'azote. — On observe tout le second système positif ($C^3\Pi - B^3\Pi$) de l'azote complété par les bandes 4-0 à 2 685,1 et 5-7 :

V'. V".	λ.	ν.	
5-7	3 616,0	27 654,9	(R)

On observe également tout le premier système négatif ($^2\Sigma - {}^2\Sigma$) de l'azote une fois ionisé auquel s'ajoutent de nombreuses bandes nouvelles que l'étude théorique a permis de caractériser.

V'. V".	λ.	ν.	
5- 6	4 121,8	24 261,25	(V)
6- 7	4 110,2	24 329,7	(V)
6- 8	4 468,0	22 381,4	(V)
11-13	4 680,0	21 367,5	(R)
11-10	3 654,6	27 362,8	(R)
14-12	3 631,1	27 539,8	(R)
3- 0	3 077,5	32 487,8	(?)
16-13	3 592,6	27 835,0	(R)
15-10	3 065,1	32 625,4	(?)
16-11	3 123,6	32 014,3	(R)
18-13	3 261,6	30 654,8	(R)

L'attribution de la bande à 3 616,0 à la transition 5-7 peut paraître litigieuse puisque le niveau 5 de $C^3\Pi$ est à la limite de la prédissociation mais G. Pannetier a montré [1] qu'il était théoriquement possible d'observer ce niveau. La puissance d'émission des bandes classiques de l'azote ne permet pas d'observer certaines bandes signalées par Pannetier [2] et nous avons dû nous limiter à observer certaines zones bien définies du spectre pour éviter les superpositions.



Les nouvelles bandes signalées sont soulignées

La bande à 3 077,5, très intensément émise devrait être à la limite du changement d'ombre et cela peut expliquer le fait qu'on n'observe aucun dégradé [3].

Autres émissions observées. — En plus des bandes 2-0 à 4-2 de Swan du radical $C_2(^3\Pi - {}^3\Pi)$ on observe une série de bandes étroites, le plus géné-

ralement groupées par deux, ne présentant aucune ombre bien définie et suivies parfois de plusieurs bandes plus ou moins floues :

λ.	ν.	λ.	ν.
{ 3 143,4	31 812,7	{ 3 515,0	28 449,5
{ 3 145,5	31 791,4	{ 3 520,8	28 402,6
		3 524,2	28 375,2
{ 3 730,3	26 807,25	3 969,2	25 194,0
{ 3 736,4	26 763,7	3 975,6	25 153,4
3 749,5	26 670,2	3 982,0	25 113,0
3 752,3	26 650,3	3 990,3	25 060,8
		3 994,0	25 037,5

puis un groupe de trois à cinq bandes dont :

3 240,2	30 862,3	(R) ?
3 244,2	30 824,25	(R)
? 3 256		
? 3 219		

Viennent ensuite certaines bandes non identifiées à 2 833,0 (R); 4 452,5 (V); 4 460,6 (V).

En essayant de grouper ces résultats dans un tableau schématique de Deslandres on est conduit à adopter les conventions suivantes :

$$\nu_{00} = 31\,812,7,$$
$$\nu_{01} = 30\,117,9 \quad \text{(non observé, } \lambda = 3\,320,3\text{)},$$
$$\nu_{02} = 28\,449,7,$$
$$\nu_{03} = 26\,808,1,$$
$$\nu_{04} = 25\,193,1,$$

les constantes étant $\omega''_0 = 1780,1$; $\omega''_0 x''_0 = 13,3$, les constantes vibrationnelles adoptées nous donnent les valeurs théoriques

$$\omega''_e = 1\,721,4, \qquad \omega''_e x''_e = 13,3.$$

Si ces valeurs s'écartent assez notablement de celles de Herzberg [(3), (4)] pour l'état $B^3\Pi_g$ de l'azote (1734,11 et 14,47) elles sont en revanche beaucoup plus proches de celles de Schwangiradze (5), pour le même état (1726,9 et 11,31) et il semble donc que les bandes observées puissent appartenir à des transitions ayant le niveau $B^3\Pi_g$ de l'azote comme état final.

Conclusion. — L'apparition systématique d'un système de bandes nouvelles nous incite à prolonger cette étude à l'aide d'un spectrographe ayant une plus grande dispersion. On peut également supposer qu'une décharge plus intense, en renforçant les bandes nouvellement observées, rendra possible une analyse des structures rotationnelles.

(1) G. Pannetier, L. Marsigny et H. Guénebaut, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1753.
(2) G. Pannetier, L. Marsigny et P. Deschamps, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2857.
(3) G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand, New York, 1953.
(4) G. Herzberg, *Z. Physik*, 73, 1932, p. 747.
(5) R. R. Schwangiradze, K. A. Oganezov et B. Ja Chikhladze, *Opt. i Spektrosk. S. S. S. R.*, 4, n° 8, 1960, p. 452.

(*Laboratoire de Chimie Générale, Sorbonne et D. R. M. E.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude des méthoxydes alcalins en solution dans le méthanol.* Note (*) de MM. **Gérard Lambert** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les méthoxydes de potassium, de sodium et de lithium sont équivalents en basicité si la solution est suffisamment diluée. Ils permettent d'étudier à l'aide d'une méthode spectrophotométrique les acides de constantes, rapportées à l'eau, comprises entre 10^{-10} et 10^{-15}.

Le méthanol possède un pouvoir solvant remarquablement élevé pour de nombreux composés organiques sans que cette propriété semble avoir été appliquée à la détermination des constantes d'ionisation des groupements acides. La constante d'autoprotolyse est plus faible que celle de l'eau (pK, 16,68 à 25°) (1), ce qui implique une échelle d'acidité utilisable plus étendue dans ce solvant que dans l'eau. L'acidité relative par rapport à cette dernière est voisine de 1 [(2), (3)] tandis que par conductimétrie la valeur de 3.10^{-16} a pu lui être attribuée (4), ce qui le rend même très légèrement plus acide que l'eau. Cette acidité propre est loin d'être négligeable puisqu'il est même possible de titrer potentiométriquement le méthanol en solution dans le diméthylformamide (5). Il était donc à prévoir qu'il ne serait pas possible d'y étudier des acides de constantes inférieures à 10^{-15}, tout au moins directement.

La permittivité relative (31,5 à 25°) est nettement inférieure à celle de l'eau, mais est suffisante pour que le méthanol rentre dans le groupe des solvants dissociants, comme nous l'avons constaté dans le travail expérimental.

Les méthoxydes alcalins sont très solubles dans le méthanol (jusqu'à 3 M pour le sel de sodium), ce qui est exceptionnel pour des sels métalliques et sans que les solutions ne soient trop visqueuses ou trop fragiles. Cette solubilité et une basicité comparable à la soude le font utiliser en analyse quantitative comme réactif de titrage dans un mélange benzène-méthanol (6).

Principe de la méthode. — La constante d'acidité dans le méthanol K^{CH_3OH} correspond à l'équilibre

$$AH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + A^-$$

et est définie par la relation classique.

Dans des solutions de concentration en méthoxyde comprises entre 10^{-4} et 10^{-1}, il est possible, en première approximation, de confondre activité et concentration, de sorte que le calcul de la constante se réduit à la mesure du rapport expérimental $(A^-)/(AH)$. Pour les acides choisis, la méthode

de Masure (7) s'applique, mais nécessite une extrapolation pour connaître le coefficient d'absorption de l'ion (A^-). Pour les produits étudiés, nous avons vérifié que l'emploi successif des trois méthoxydes alcalins aboutissait aux mêmes résultats tant pour les coefficients d'absorption ioniques ε_i que pour les constantes d'équilibre.

Dans le tableau, nous avons rassemblé toutes les valeurs obtenues à 20°C pour les constantes d'acidité de divers produits, en utilisant la valeur du produit d'autoprotolyse à 20° (pK_s 16,92, aimablement communiquée par Mlle Dondon). Dans la deuxième colonne, figurent les pK de ces acides, rapportés à l'eau comme état de référence et dans la dernière colonne apparaît la différence $pK^{eau} - pK^{CH_3OH}$.

	pK^{CH_3OH}.	pK^{eau}.	$pK^{eau} - pK^{CH_3OH}$.
Picrylaniline	13,60	10,2	−3,4
Picramine	15,34	12,25	−3,09
Dinitro-4.4′ diphénylamine	17,49	14,96	−2,53
Trinitrobenzène	15,71	14,40	−1,31
Trinitrotoluène	16,07	14,45	−1,62
Trinitrométaxylène	17,20	16,05	−1,15
Butanal (dinitrophénylhydrazone)	15,92	13,4	−2,52
Cyclopentanone »	16,28	13,90	−2,38
Méthylisobutylcétone »	16,31	13,79	−2,52
Propanal »	15,87	13,42	−2,45
Isobutanal »	15,88	13,33	−2,55
Heptanal »	15,86	13,4	−2,46
Acétone »	16	13,74	−2,26
Acétophénone »	16,16	13,61	−2,55

Discussion. — Les pK de la picrylaniline et de la picramine, en solution aqueuse, avaient été mesurés directement (8), tandis que les pK des acides suivants ont été obtenus par fonction d'acidité. Il apparaît nettement que les deux premiers se différencient car le ΔpK n'est pas constant (— 3,4, — 3,09) alors que, pour les autres acides, cette différence est de l'ordre de — 2,52. Ceci est certainement dû au rayon moléculaire qui augmente et d'autre part au fait que ces deux composés sont des polyacides dont seule la première acidité est atteinte dans le méthanol.

Pour les trois polynitrobenzènes, le ΔpK est au contraire inférieur. Mais les valeurs de pK^{eau} ont été obtenues dans des mélanges d'eau et d'amines (éthylènediamine, hydrazine) et il est maintenant très probable qu'il se forme des complexes d'association moléculaire d'acidité différente. De plus, en utilisant la valeur moyenne — 2,52 trouvée pour le plus grand nombre d'acides étudiés, on peut attribuer à ces nitrobenzènes les pK^{eau} suivants :

$$\text{TNB} \rightarrow 13,19, \quad \text{TNT} \rightarrow 13,55, \quad \text{TNMX} \rightarrow 14,68$$

qui correspondent aux anciennes déterminations (9) pour le TNB.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) M. L. DONDON, *J. Chim. Phys.*, 1951, p. 48.
(2) J. HINE et M. HINE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5266.
(3) C. VERMESSE-JACQUINOT, R. SCHAAL et P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2030.
(4) P. BALLINGER et F. A. LONG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 795.
(5) M. TEZE et R. SCHAAL, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 1379.
(6) J. S. FRITZ, *Acid Base titrations in non aqueous solvents*, Columbus, 1952.
(7) F. MASURE, R. SCHAAL et P. SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1143.
(8) R. SCHAAL, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 701.
(9) SALM, *Z. Phys. Chem.*, 54, 1907, p. 177.

(*Laboratoire de Chimie IV P. C. B.,*
11, *rue Pierre Curie, Paris* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Thermolyse de sulfamates et de l'acide sulfamique, et spectres d'absorption infrarouge de leurs produits de décomposition.* Note (*) de Mlle **Claude Rocchiccioli**, présentée par M. George Chaudron.

On détermine les conditions nécessaires pour obtenir les imidodisulfonates par thermolyse des amidosulfonates (ou sulfamates), et l'on étudie trois de ces imidodisulfonates par spectrographie d'absorption infrarouge entre 350 et 2 000 cm^{-1}.

Les sels de l'acide sulfamique, appelés sulfamates ou amidosulfonates, sont décomposés par la chaleur et conduisent aux sulfates correspondants. Capestan (1) observe que ce passage peut se faire directement (c'est le cas des sels de Ba, Zn, Cd, Co), ou avec formation intermédiaire d'imidodisulfonate $MNH(SO_3)_2$, suivant la réaction

$$M(NH_2SO_3)_2 \rightarrow MNH(SO_3)_2 + NH_3$$

(c'est le cas des sels de Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ag, Cu, Tl, Pb). Il utilise une thermobalance Chévenard à enregistrement photographique, avec des prises d'essai de 250 mg à 1 g, chauffées en général à 150°/h.

Dans le but d'étudier la structure de ces imidodisulfonates par absorption infrarouge [comme suite à notre étude sur les sulfites (2)], nous avons préparé les sulfamates correspondants. Nous les avons chauffés dans le four d'une thermobalance Chévenard à enregistrement graphique. Nous avons effectué les premiers essais sur 200 mg de substance, avec des creusets en aluminite, de forme basse, pesant 4 g environ, ayant les dimensions suivantes : 15 mm de hauteur, 24 mm de diamètre supérieur et 13 mm de diamètre inférieur. Nous observons alors que seul le sulfamate de potassium, chauffé à 150°/h, conduit à un imidodisulfonate, stable entre 320 et 450°. Le sulfamate de sodium, chauffé dans les mêmes conditions, ne présente pas de courbe de thermolyse avec un palier net. Chauffé plus lentement (50°/h), il conduit à un corps qui gagne aussitôt du poids et finit par se décomposer au-delà de 350°. Ce gain de poids ne se manifeste pas quand on chauffe le sulfamate de sodium sous *courant d'azote* (à 50°/h). Dans ces conditions, la courbe de thermolyse présente un palier correspondant à l'imidodisulfonate de sodium, stable entre 270 et 350°.

Les courbes de thermolyse des sulfamates d'argent, cadmium, calcium, cobalt, cuivre, magnésium, plomb et strontium présentent un certain nombre de particularités. Au cours du chauffage (150°/h), on observe une augmentation de poids du sulfamate, vers 250°, avant la décomposition finale en sulfate. Si le chauffage est plus lent (50°/h au lieu de 150°/h), l'augmentation de poids est plus accentuée. L'amplitude de la montée de poids est indépendante de la quantité de substance (40 mg formant une couche mince au fond du creuset, ou 200 mg) : le phénomène paraît donc être un phénomène de surface. Par chauffage sous azote, on n'observe

plus d'augmentation de poids : celle-ci est donc due à une oxydation. Si l'on arrête la thermolyse lorsque le gain de poids est le plus fort, et si l'on enregistre le spectre d'absorption infrarouge des composés formés, on constate qu'il est très différent du spectre du sulfamate de départ. Il présente en particulier les bandes caractéristiques de NH_4^+ vers 1440 cm^{-1} (et non plus les bandes de NH_2 vers 1530-1560 cm^{-1}), et les bandes de SO_4^{--} vers 1100 cm^{-1}. La présence de ces ions est mise aussi en évidence par analyse chimique.

Prenons l'exemple du sulfamate de calcium, avec lequel les phénomènes précédents se présentent d'une manière particulièrement marquée. Ce sel cristallise avec quatre molécules d'eau, qu'il perd dès 40°. On observe le palier du sulfamate anhydre entre 140 et 230°, puis une augmentation de poids, d'autant plus importante que le chauffage est plus lent. La décomposition en sulfate commence vers 350° pour se terminer vers 470°. Le phénomène d'oxydation devient moins net quand on augmente la quantité de substance, et la courbe de thermolyse est complètement différente quand on utilise des creusets beaucoup plus profonds. Avec un petit creuset de forme haute (20 mm de hauteur, 16 mm de diamètre supérieur et 9 mm de diamètre inférieur), pesant 2 g environ, on obtient le palier du sulfamate anhydre de 140° jusque vers 280°. On observe alors une très légère augmentation de poids, puis une décomposition, avec une ébauche de palier entre 330 et 360°. Le palier final du sulfate de calcium est atteint vers 450°. Nous avons utilisé aussi un creuset (forme haute) beaucoup plus grand (26 mm de hauteur, 22 mm de diamètre supérieur et 11 mm de diamètre inférieur), pesant 7 g environ. En chauffant alors 400 à 450 mg de sulfamate de calcium à 100°/h, on n'observe plus d'oxydation. Le sulfamate commence à se décomposer vers 300°. Entre 330 et 360°, un épaulement correspond à l'imidodisulfonate de calcium. Un palier extrêmement court relatif à ce corps ne peut être obtenu qu'en chauffant la substance à 50°/h. Nous retrouvons alors les mêmes résultats que Capestan.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption infrarouge des imidodisulfonates de potassium et de sodium entre 350 et 2 000 cm^{-1}. Par comparaison avec les spectres des sulfamates et de l'acide sulfamique [(3) à (7)] nous pouvons faire les attributions suivantes : les bandes de 1360 et 850 cm^{-1} sont caractéristiques du groupement N—H; les bandes fortes entre 1220 et 1265 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence antisymétrique de SO_3, et les bandes de 1030 et 1080 cm^{-1} aux vibrations de valence symétrique de SO_3. Nous attribuons les bandes fortes de 530 et 600 cm^{-1} aux vibrations de déformation antisymétrique de SO_3. La bande de 450 cm^{-1} peut être, soit une vibration de déformation symétrique de SO_3, soit une vibration de S—N.

Le spectre d'absorption infrarouge de l'imidodisulfonate de calcium est différent de ceux des imidodisulfonates de sodium et de potassium.

La présence de bandes de NH_4^+ et SO_4^{--} laisse penser que ce composé est instable et se transforme en un mélange de sulfates d'ammonium et de calcium.

Nous avons également chauffé l'acide sulfamique HSO_3NH_2. On observe aussi une très nette augmentation de poids, qui disparaît quand on opère sous courant d'azote. Le spectre d'absorption infrarouge des produits obtenus vers 330° (là où l'augmentation de poids est la plus forte) montre les bandes des ions NH_4^+, ainsi que des bandes de sulfates et peut-être de pyrosulfates. L'influence de la dimension du creuset et de la quantité de substance n'est pas aussi nette que dans le cas du sulfamate de calcium. L'utilisation d'un creuset de forme haute rend l'oxydation moins importante, mais non négligeable; on arrive à l'éliminer presque complètement en chauffant dans un creuset couvert. On voit donc que la forme du récipient et le mode de chauffage sont des facteurs importants dans l'étude de ces thermolyses.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) M. Capestan, *Ann. Chim.*, Paris, 5, 1960, p. 207-234.
(2) C. Rocchiccioli, *Ann. Chim.*, Paris, 5, 1960, p. 999-1036.
(3) T. Dupuis, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2924; 243, 1956, p. 1621.
(4) A. M. Vuagnat et E. L. Wagner, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 77.
(5) H. J. Hofmann et K. Andress, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 284, 1956, p. 234.
(6) L. Bicelli, *Ann. Chim.*, Italie, 46, 1956, p. 661-670.
(7) H. Siebert, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 292, 1957, p. 167.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la cyclisation des dérivés arylaminés des composés hydroxyméthyléniques*. Note (*) de MM. **François Boyer** et **Jean Décombe**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons décrit dans une Note précédente [1] quelques dérivés anilinométhyléniques des cyclohexénones et des tétralones α et β. Il semblait *a priori* que de tels composés dussent se cycliser facilement en quinoléines. Or, l'expérience nous a montré que les dérivés issus de cyclénones donnent lieu à des réactions complexes qui ne sont pas encore élucidées, tandis que les dérivés des tétralones donnent lieu à la formation de benzoquinoléines du type dihydrobenzacridine, isomères de celles qu'on pouvait attendre d'une cyclisation directe.

Une telle isomérisation fut d'abord signalée par M. Romet [2] dans la cyclisation des anilinométhyléniques dérivés des cétones aliphatiques simples : acétone, méthyléthylcétones, etc., au moyen du chlorure de zinc dans l'alcool amylique; il admit que la réaction est précédée d'une transposition intramoléculaire du groupe anilino sous l'action de la chaleur. Le même phénomène fut ensuite observé par L. M. Roch [3] avec les dérivés anilinométhyléniques des cétones aromatiques : acétophénone, éthylphénylcétone, etc. Cet auteur constate, en outre, que la réaction est facilitée si l'on remplace l'alcool amylique par l'aniline à l'ébullition en présence de petites quantités de chlorure de zinc.

Il est curieux de constater que tous les essais que nous avons faits dans l'alcool amylique ont été négatifs. Seules les réactions conduites dans l'aniline ont été positives. Or dans ce cas, il semble bien qu'il n'y ait pas lieu de faire intervenir une transposition, le mécanisme de la réaction pouvant s'exprimer simplement par la relation

O ‖ =CH—NH—C_6H_5

$\xrightarrow{+C_6H_5NH_2}$ N—C_6H_5 … H … =CH—NH—C_6H_5 $\xrightarrow{-C_6H_5NH_2}$ N

Pratiquement, la réaction est accompagnée de la formation de résines et les rendements sont faibles, de l'ordre de 10 à 15 %.

Mode opératoire. — On porte à reflux pendant 1 h 0,04 mol de dérivé aniliné dissous dans 60 g d'aniline additionnée de 2 g de Cl_2Zn fondu. On chasse ensuite l'aniline sous vide et l'on reprend le résidu par 250 ml de soude à 10 % en présence d'éther. L'extrait éthéré est une huile rouge qu'on reprend par une solution alcoolique d'acide picrique. Le picrate précipite et la base est ensuite régénérée avec de la soude 2 N environ. On extrait à l'éther et après les traitements habituels on fait recristalliser dans de l'alcool contenant un peu d'eau.

Nous avons ainsi synthétisé les composés suivants :

(I) (II) (III)

1° *Dihydro*-1.2 *benzo*-3.4 *acridine* $C_{17}H_{13}N$ [formule (I)], obtenu à partir de l'anilinométhylène-tétralone-α : F 64°; picrate F 206°.

Ce composé a été identifié avec la dihydrobenzacridine préparée par décarboxylation du tétrophan selon la méthode de von Braun ([4]). Il fut également signalé comme produit de cyclisation de l'orthoaminobenzylidène-tétralone-α ([5]).

2° *Dihydro*-1.2 *benzo*-3.4 *méthyl*-7 *acridine* $C_{18}H_{15}N$ [formule (II)], obtenu en remplaçant l'aniline par la paratoluidine dans la préparation précédente : F 76°; picrate F 197°; chlorhydrate F 190°; iodométhylate F 187°. Le chlorhydrate a donné à l'analyse : $C^{18}H^{16}NCl$, calculé %, Cl 12,61; trouvé %, 12,67.

Il n'a pas été possible de l'identifier comme le précédent, le méthyl-7 tétrophan résistant à tous les essais de décarboxylation. Nous lui attribuons la formule (II) par analogie avec ce qui précède.

3° *Dihydro*-3.4 *benzo*-1.2 *acridine* $C_{17}H_{13}N$ [formule (III)], obtenu à partir de l'anilinométhylène-tétralone-β : F 85°; picrate F 188°.

Dosage d'azote : $C_{17}H_{13}N$, calculé %, N 6,06; trouvé %, N 6,10.

La structure de ce composé a été confirmée en l'identifiant avec le produit de décarboxylation d'un isomère du tétrophan que nous avons préparé en condensant l'isatine avec la β-tétralone. Ce corps qui n'est pas signalé dans la littérature fond à 234°.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) F. BOYER et J. DECOMBE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 556 et 252, 1961, p. 1481.

(2) M. ROMET, *Thèse*, Paris, 1937, p. 91.

(3) L. M. ROCH, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 153.

(4) VON BRAUN, *Lieb. Ann.*, 141, 1926, p. 1.

(5) L. BELL et M. H. CROMWELL, *J. organ. Chem.*, 23, 1958, p. 789.

(Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, Dijon.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction polarographique de quelques esters et nitriles α-éthyléniques dans la diméthylformamide.* Note (*) de M. **Michel Bargain**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les polarogrammes d'un certain nombre d'esters et de nitriles α-éthyléniques en solution dans la diméthylformamide sont décrits et les résultats obtenus discutés. L'observation d'une seule vague à 1 F pour la réduction de la liaison éthylénique d'esters-nitriles et de dinitriles non diphénylés, permet d'avancer l'hypothèse d'une dimérisation rapide sur l'électrode.

La réduction polarographique des composés de formules générales (I), (II) et (III) a déjà été examinée dans un milieu hydroalcoolique tamponné [1].

$$\underset{(I)}{(R)(R')C{=}C\,CN)(CO_2C_2H_5} \qquad \underset{(II)}{(R)(R')C{=}C(CN)_2} \qquad \underset{(III)}{(R)(R')C{=}C(CO_2C_2H_5)_2}$$

Nous avons poursuivi cette étude dans le but de préciser le mécanisme de la réduction polarographique, en utilisant un solvant anhydre et faiblement donneur de protons : la diméthylformamide dont la teneur en eau est inférieure à 0,1 %. Afin d'obtenir des éléments de comparaison en ce qui concerne la réduction polarographique des liaisons éthyléniques conjuguées, nous avons également envisagé l'étude des acrylates d'éthyle (IV) et des acrylonitriles (V)

$$\underset{(IV)}{(R)(R')C{=}CHCO_2C_2H_5} \qquad \underset{(V)}{(R)(R')C{=}CHCN}$$

Nous avons étudié les composés précédents pour lesquels :

$$R = C_6H_5 \quad \text{et} \quad R' = C_6H_5,\ H,\ C_6H_5CH_2,\ CH_3,\ C_2H_5.$$

Les caractéristiques du capillaire sont à — 1 V ; masse de mercure débitée par seconde par le capillaire : 2,27 mg/s ; période des gouttes de mercure : 3,11 s ; concentration en produit réductible : 10^{-3} mole/l. La réduction est réalisée en présence d'iodure de tétraéthylammonium de concentration 0,1 M et à la température de 25°.

Le courant limite (I_L) correspond toujours à une intensité de diffusion dont la valeur est bien proportionnelle à la concentration pour les composés (I), (II) et (III). La hauteur des vagues est environ 1,4 fois plus élevée dans la diméthylformamide qu'en milieu hydroalcoolique (30 % d'alcool).

Les potentiels seront exprimés en volts (et en valeur absolue) par rapport à l'anode de mercure.

Les résultats obtenus dans la série des esters nitriles (I), dinitriles (II) et diesters (III) figurent respectivement dans les tableaux A, B et C.

TABLEAU A.

R'.	C_6H_5.		H.	$C_6H_5CH_2$.	CH_3.	C_2H_5.
$E_{\frac{1}{2}}$ (V)	0,64	1,90	0,68	0,82	0,85	0,88
I_L (μA)	4,26	3,63	4,47	3,75	4,32	4,38
$\frac{0,059}{\alpha n}$	0,055	0,054	0,052	0,058	0,054	0,055

TABLEAU B.

R'.	C_6H_5.		H.	$C_6H_5CH_2$.	CH_3.	C_2H_5.
$E_{\frac{1}{2}}$ (V)	0,52	1,09	0,49	0,65	0,67	0,71
I_L (μA)	4,44	2,70	4,40	4,26	4,56	4,29
$\frac{0,059}{\alpha n}$	0,065	0,060	0,040	0,060	0,061	0,064

Ces tableaux indiquent que les dérivés diphénylés se réduisent en deux vagues correspondant chacune à l'addition de 1 F. Pour les autres composés, une seule vague à 1 F est observée, cependant il apparaît vers — 1,3 V une amorce de seconde vague (intensité inférieure à 0,5 μA). Dans une publication ultérieure nous indiquerons l'influence de donneurs de protons (acide benzoïque et phénol) sur l'évolution de ces polarogrammes.

TABLEAU C.

R'.	$E_{\frac{1}{2}}$ (V).		I_L (μA).		$\frac{0,059}{\alpha n}$.	
C_6H_5	0,78	1,00	4,2	3,87	0,087	0,064
H	0,99	1,37	3,9	2,04	0,059	0,057

Dans le cas du diester (III) R = H, la deuxième vague présente une intensité presque normale, contrairement aux esters-nitriles et dinitriles monophénylés.

Pour les acrylates d'éthyle (IV) et acrylonitriles (V) les résultats sont explicités dans les tableaux D et E.

TABLEAU D.

R'.	C_6H_5.		H.		$C_6H_5CH_2$.		CH_3.		C_2H_5.	
$E_{\frac{1}{2}}$ (V)	1,26	1,56	1,32	1,78	1,45	1,74	1,41	1,78	1,46	1,79
I_L (μA)	3,87	2,88	4,6	3,5	4,44	3,42	4,14	3,12	4,10	2,7
$\frac{0,059}{\alpha n}$	0,066	0,080	0,068	0,068	0,125	0,111	0,072	0,060	0,069	0,075

TABLEAU E.

R'.	C_6H_5.		H.		$C_6H_5CH_2$.		CH_3.		C_2H_5.	
$E_{\frac{1}{2}}$ (V)	1,25	1,59	1,29	1,82	1,34	1,75	1,39	1,83	1,41	1,85
I_L (μA)	3,72	3,00	4,80	3,54	3,42	0,51	5,22	1,35	4,44	1,98
$\frac{0,059}{\alpha n}$	0,065	0,070	0,062	0,060	0,069	(*)	0,074	0,060	0,074	0,062

(*) Vague très aplatie.

On constate dans chaque cas l'apparition de deux vagues.

D'après les interprétations d'Hoijtink [2] sur le mécanisme de réduction en milieu anhydre, on peut supposer que, dans le cas où l'on observe deux vagues à 1 F, l'ion radical libre formé est stabilisé dans la diméthylformamide et qu'il n'est réduit qu'à un potentiel plus négatif. La protonation du dianion s'effectue ultérieurement soit par les traces d'eau, soit par le solvant lui-même.

Lorsque la deuxième vague est faible ou absente, on peut supposer une dimérisation rapide de l'ion radical libre sur la goutte de mercure.

Conclusion. — Au cours de cette étude, il a été possible de mettre en évidence :

1° La stabilité des ions radicaux libres dans la diméthylformamide (dédoublement des vagues jamais observé en milieu hydroalcoolique ou dioxannique), pour les composés (I) et (III), avec $R = R' = C_6H_5$.

2° La formation d'une seule vague à 1 F pour les esters nitriles et dinitriles non diphénylés, ce qui peut s'expliquer par une réaction de dimérisation.

3° Que l'équation de Taft s'applique généralement à la première vague des esters nitriles (I), acrylates (IV), acrylonitriles (V) ainsi d'ailleurs qu'aux cétones (VI) (R) (R') C=O.

Les valeurs des paramètres ρ^* figurent au tableau F.

TABLEAU F.

	Composés.			
	(I).	(IV).	(V).	(VI).
ρ^*(V)................	0,35	0,28	0,23	0,37

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) M. BARGAIN, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Rennes, 1962.

(2) G. J. HOIJTINK, J. VAN SCHOOTEN, E. DE BOER, W. I. J. AALBERSBERG, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 73, 1954, p. 355.

(*Faculté des Sciences de Rennes,*
Groupe de Recherches de Physicochimie structurale.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction par l'hydrure de lithium-aluminium des aryloxyméthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétannes. Aryloxyméthyl-2 méthyl-2 propanediols-1.3.* Note (*) de MM. **Jean Cheymol, Pierre Chabrier,** Mme **Jacqueline Seyden-Penne** et Mlle **Anne-Marie Somny**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs montrent que les aryloxyméthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétannes sont réduits par $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofuranne au reflux en aryloxyméthyl-2 méthyl-2 propanediols-1.3 non décrits jusqu'ici.

Poursuivant notre étude [1] de la réactivité des oxétannes disubstitués en 3.3 (I) par des radicaux porteurs de groupements fonctionnels, nous nous sommes proposés d'examiner l'action de l'hydrure de lithium-aluminium sur ces composés.

Searles et ses collaborateurs [2] ont signalé que le diméthyl-3.3 et le diéthyl-3.3 oxétanne (I, R = CH_3 ou C_2H_5) réagissaient beaucoup plus difficilement avec $Li\,Al\,H_4$ que les dérivés non substitués en 3. Toutefois les spirannes (II) donnent dans certains cas de meilleurs rendements [3] :

$$O\langle^{CH_2}_{CH_2}\rangle C\langle^{R}_{R} \qquad O\langle^{CH_2}_{CH_2}\rangle C\langle^{CH_2}_{CH_2}\rangle(CH_2)_n$$

(I) (II)

En augmentant les proportions d'hydrure par rapport à celles d'oxétannes Issidoridès et ses collaborateurs [[4], [5]] ont pu obtenir avec de bons rendements le néopentylglycol (IV) à partir du dioxa-2.6 spiro-3.3 heptane (III) et le phényl-2 méthyl-5 hydroxyméthyl-5 dioxanne-1.3 (VI) à partir du phényl-7 trioxa-2.6. 8-spiro-3.5 nonane (V) :

$$O\langle^{CH_2}_{CH_2}\rangle C\langle^{CH_2}_{CH_2}\rangle O \qquad {}^{CH_3}_{CH_3}\rangle C\langle^{CH_2OH}_{CH_2OH}$$

(III) (IV)

$$C_6H_5CH\langle^{OCH_2}_{OCH_2}\rangle C\langle^{CH_2}_{CH_2}\rangle O \qquad C_6H_5CH\langle^{OCH_2}_{OCH_2}\rangle C\langle^{CH_3}_{CH_2OH}$$

(V) (VI)

Ces résultats nous ont incités à étudier l'influence des proportions $Li\,Al\,H_4$/Oxétanne sur les rendements de la réduction des aryloxyméthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétannes (VII) :

$$O\langle^{CH_2}_{CH_2}\rangle C\langle^{CH_2OAr}_{CH_2OH}$$

(VII)

Dans tous les cas, nous avons effectué la réaction à partir de 0,1 mole d'oxétanne dans le tétrahydrofuranne sec au reflux pendant 7 h. L'excès

de réactif réducteur est alors détruit par addition d'eau goutte à goutte puis on traite soit par une solution aqueuse saturée de tartrate de potassium et de sodium, soit par H_2SO_4 à 20 %, extrait à l'éther, évapore les solvants après séchage sur Na_2SO_4. On obtient alors ou un solide qu'on recristallise, ou dans quelques cas une huile qu'on traite par un solvant approprié pour la cristalliser.

Nous avons ainsi obtenu des aryloxyméthyl-2 méthyl-2 propanediols-1.3 (VIII) caractérisés à l'état de bis-*p*-nitrobenzoates ou de bistosylates :

$$\begin{matrix} ArOCH_2 & & CH_2OH \\ & C & \\ CH_3 & & CH_2OH \end{matrix}$$

(VIII)

Nous indiquerons ci-dessous les résultats obtenus à partir du phénoxyméthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétanne (VII, Ar = C_6H_5) :

Moles de $LiAlH_4$/mole d'oxétanne.	Rdt (%).
0,5	15
1	61
1,5	85
2	90

Les autres réductions ont donc été effectuées avec 1,5 mole de $LiAlH_4$ par mole d'oxétanne. Tous les composés ainsi préparés et leurs dérivés ont donné des résultats d'analyse satisfaisants. Nous indiquerons leurs constantes dans le tableau ci-dessous.

Ar =	Rdt (%).	F (°C).	F du dérivé (°C).	
C_6H_5	85	77-78	Bis-*p*-nitrobenzoate	130
			» tosylate	122
$C_6H_4.CH_3$ (*o*)	80	64-65	» -*p*-nitrobenzoate	122
$C_6H_4.CH_3$ (*m*)	90	67-68	» »	132
$C_6H_4.CH_3$ (*p*)	83	90	» »	144
$C_6H_4.OCH_3$ (*o*)	71	49,5	» »	110
C_6H_4Cl (*o*)	80	66	» »	102
C_6H_4Cl (*p*)	95	90	» »	128
$C_{10}H_7$—(β)	85	103-104	» »	126

Les spectres infrarouges des dérivés ainsi obtenus ne présentent plus de bande à 10,3 μ caractéristique du cycle oxétanne.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) P. CHABRIER et J. SEYDEN-PENNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2074. J. SEYDEN-PENNE et PHAN-CHI-DON, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2077. J. CHEYMOL, P. CHABRIER, J. SEYDEN-PENNE et PHAN CHI DON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2363.

(2) S. SEARLES, K. A. POLLART et E. F. LUTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 948.

(3) S. SEARLES et E. F. LUTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3674. S. SEARLES, E. F. LUTZ et M. TAMRES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2932.

(4) C. H. ISSIDORIDÈS et N. APRAHAMIAN, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 1534.

(5) R. F. NASSAR et C. H. ISSIDORIDÈS, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1832.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la décomposition d'hypochlorites dérivés d'alcools primaires et la formation d'alcools primaires monochlorés en position 4.* Note (*) de MM. **Léon Denivelle, Roland Fort** et **Jean-Pierre Sassoulas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Deux publications au *Journal Américain Chemical Society* parues sous la rubrique des Communications à l'Éditeur, nous incitent à mentionner quelques-uns des résultats obtenus au cours d'un travail exécuté en 1955-1956 dans notre laboratoire ([1]).

Dans la première de ces publications F. D. Greene et ses collaborateurs ([2]) examinent la décomposition d'hypochlorites de la forme Ra Rb Rc C—O—Cl, en s'intéressant au mode de clivage du radical alcoxyle formé dans un premier stade et à l'importance relative des réactions concurrentes d'extraction inter ou intramoléculaire d'hydrogène. Ils concluent que, dans plusieurs cas, cette dernière réaction prédomine sur les réactions de clivage et que, lorsque l'un des radicaux alcoxyles possède une longueur de chaîne suffisante, le point d'attaque est de préférence un atome d'hydrogène fixé sur le quatrième carbone de cette chaîne, à partir de l'atome d'oxygène.

Dans la deuxième publication, C. Walling et A. Padwa ([3]) étudient la photodécomposition d'hypochlorites d'alcoyle tertiaires à longues chaînes du type $R—C(CH_3)_2—OCl$ et montrent qu'ils subissent un réarrangement suivant une réaction en chaîne analogue à celle qui intervient pour les amines N-chlorées ([4]) dans la réaction de Hofmann-Löffler-Freytag. Ce réarrangement qui conduit à la formation d'alcools chlorés en 4, se fait concurremment avec la fragmentation des radicaux alcoxyles intermédiaires.

Des réarrangements analogues ont été observés aussi dans la série des stéroïdes ([5]).

Le travail auquel nous nous référons ([1]) et qui fait suite à d'autres recherches sur les hypochlorites d'alcoyle ([6]), est consacré à l'étude de leur décomposition, en particulier sous l'action de la chaleur en solution de CCl_4 anhydre, à la lumière du jour, en l'absence et en présence de peroxyde d'acyle. Les essais ont porté sur deux hypochlorites d'alcools primaires, ceux de *n*-heptyle et de *n*-octyle et ont conduit dans ces conditions, à la formation d'alcools chlorés renfermant essentiellement des dérivés monochlorés en 4, qui ont été identifiés par leur transformation en propyl-2, respectivement en butyl-2 tétrahydrofuranne. Il se forme entre autres, à côté de ces alcools chlorés, les alcools non substitués cor-

respondants. La présence de peroxyde augmente considérablement la vitesse de décomposition des deux hypochlorites et élève le pourcentage d'alcool chloré formé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Hypochlorite d'heptyle.* — *a.* 200 ml d'une solution anhydre d'hypochlorite à 0,66 mole/l dans CCl_4, sont portés à ébullition à reflux, jusqu'à disparition du pouvoir oxydant, ce qui a lieu après environ 2 h. Le solvant est évacué sous vide et le produit huileux résiduaire est soumis à la distillation fractionnée dans un appareil du type Hilberath ([7]) à bande tournante de nickel (3 000 t/mn), modifié pour opérer sous vide. On recueille 3,2 g d'heptanol-1, 2, 5 g d'une fraction intermédiaire d'heptanol-heptanol chloré, puis 8 g d'heptanol monochloré, soit un rendement de 40,2 % par rapport à l'hypochlorite mis en œuvre. $É_{0,5}$ 73-76°; d_{10}^{19} 1,002; n_D^{19} 1,4605.

Analyse : $C_7H_{15}OCl$, calculé %, Cl 23,58; trouvé %, Cl 23,65.

b. En effectuant le même essai, mais en présence de 50 mg de peroxyde de benzoyle, il se produit quelques minutes après le commencement de l'ébullition, une réaction très vive, et le pouvoir oxydant disparaît complètement en une vingtaine de minutes. On sépare 9,5 g d'heptanol chloré, soit un rendement de 47 %.

Hypochlorite d'octyle. — 420 ml d'une solution anhydre d'hypochlorite à 0,341 mole/l dans CCl_4, sont portés à ébullition à reflux jusqu'à disparition complète du pouvoir oxydant. Le solvant est évacué sous vide et l'on soumet le liquide résiduaire à la distillation fractionnée. On recueille 2,6 g d'octanol normal et 8,15 g d'octanol monochloré, soit un rendement de 35 %. $É_{0,05}$ 80-81°; d_{18}^{18} 0,9908; n_D^{18} 1,463.

Analyse : $C_8H_{17}OCl$, calculé %, Cl 21,6; trouvé %, Cl 22,3.

Étude structurale de l'heptanol et de l'octanol monochlorés. — Formation des époxydes : *a.* On introduit 20 g d'heptanol chloré dans une suspension de 24 g de potasse caustique à 94 %, finement divisée dans 200 ml d'éther. Après 16 h d'agitation à température ordinaire, on laisse reposer pendant 2 jours puis on ajoute 200 ml d'eau. La solution éthérée surnageante est lavée à l'eau et séchée; après évacuation de l'éther il reste 19,8 g d'un produit brut qui est distillé sous vide dans l'appareil à bande tournante. On sépare 4,4 g d'un époxyheptane. $É_{758}$ 134-135°; d_{19}^{19} 0,855; n_D^{19} 1,4290.

b. 17,6 g d'octanol monochloré sont traités par 18 g de potasse caustique à 94 % comme dans l'essai précédent. On recueille 4,6 g d'époxyoctane. $É_{760}$ 155-160°; d_{19}^{19} 0,856; n_D^{19} 1,4337.

Analyse : $C_8H_{16}O$, calculé %, C 75; H 12,5; trouvé %, C 73,55; H 12,6.

Ces deux composés peuvent être des époxydes 1,2, 1,3, 1,4 ou 1,5. Or, les solutions éthérées $n/10$ dans HCl anhydre sont sans action sur eux, même après 18 h de contact à température ordinaire; il ne s'agit donc pas d'époxydes 1,2 dont le cycle s'ouvre facilement dans ces conditions; ceci est confirmé par comparaison du spectre infrarouge de notre époxyoctane et du spectre connu de l'époxy-1.2 octane. Par ailleurs, les spectres de nos époxydes ne renferment pas les bandes caractéristiques à 8, 10,2 et 10,3 μ que présentent les époxydes 1,3 tels que l'oxyde de triméthylène et son dérivé α-méthylé ([8]). Nous devions donc envisager la possibilité qu'ils appartiennent à la série du tétrahydrofuranne ou à celle du tétrahydropyranne. Or, plusieurs dérivés α-alcoylés de ces hétérocycles ont été décrits et R. Paul ([9]) a montré que, pour le même nombre d'atomes de carbone, les dérivés tétrahydrofuranniques ont un point d'ébullition supérieur de 6 à 7°, aux dérivés tétrahydropyranniques, ainsi :

C_7 : propyl-2 tétrahydrofuranne, $É_{773}$ 135°; éthyl-2 tétrahydropyranne, $É_{773}$ 128-129°.

C_8 : butyl-2 tétrahydrofuranne, $É_{768}$ 159-160°; propyl-2 tétrahydropyranne, $É_{768}$ 153-154°.

En rapprochant ces points d'ébullition de ceux de nos époxydes, on peut conclure que ces derniers ont la structure 1,4 et sont respectivement le propyl-2 et le butyl-2 tétrahydrofuranne. Les bandes d'absorption intenses que présentent les spectres infrarouges de ces composés à 9,1, 9,2 et 9,6 μ (95 % d'absorption), se trouvent aussi dans les spectres du tétrahydrofuranne et de ses dérivés α-méthylé et α, α'-diméthylé. Les alcools chlorés de départ seraient donc, respectivement, le chloro-4 heptanol-1 et le chloro-4 octanol-1.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) *Contribution à l'étude des hypochlorites organiques.* Mémoire présenté par J. P. Sassoulas pour l'obtention du diplôme d'ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, 1956 et enregistré à la Bibliothèque du Conservatoire.

(2) F. D. Greene, M. L. Savitz, H. H. Lau, F. D. Osterholtz et Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2196.

(3) Ch. Walling et A. Padwa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2207.

(4) E. J. Corey et W. R. Hertler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1957.

(5) M. Aktar et H. R. Barton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2213; J. S. Mills et V. Petrov, *Chem. and Ind. London*, nº 25, 1961, p. 946.

(6) R. Fort et L. Denivelle, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1109 et 1955, p. 534.

(7) Koch, Hilberath et Weinrotter, *Chem. Fabrik*, 14, 1941, p. 387.

(8) M. Gordon, Barrow et Scott Searles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1175.

(9) R. Paul, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1028, *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1939, p. 331.

(*Laboratoire de Chimie tinctoriale,*
Conservatoire National des Arts et Métiers.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles applications d'une préparation de diénones bicycliques à partir de dichloro-1.3 butènes-2 substitués.* Note de MM. **Sylvestre Julia** et **Patrick Graffin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le méthyl-2 chloro-3 pentène-2 al-1 est transformé en carbinol primaire correspondant, puis en méthyl-2 dichloro-1.3 pentène-2. Ce dernier halogénure est condensé avec l'isophorone pour donner l'énone substituée (II, R = CH_3). Par hydrolyse sulfurique puis cyclisation basique, on obtient finalement la diénone substituée (IV, R = CH_3).

Deux Notes [1] en 1953 et un Mémoire détaillé [2] en 1954 avaient montré l'intérêt du dichloro-1.3 butène-2 (I, R = H, X = Cl) pour une synthèse pratique de δ-dicétones (III, R = H) et de diénones (IV, R = H). Cette méthode a été appliquée récemment à une synthèse totale d'hormones stéroïdes à partir du dichloro-1.3 butène-2 [3] ou du méthyl-2 dichloro-1.3 butène-2 [4].

La présente Note porte sur l'emploi du méthyl-2 dichloro-1.3 pentène-2 (I, R = CH_3, X = Cl) pour la synthèse d'une diénone bicyclique substituée (IV, R = CH_3). Le produit de départ est la pentanone-3, à partir de laquelle une réaction de Vilsmeier-Haack donne le méthyl-2 chloro-3 pentène-2 al-1 [5]. Cet aldéhyde est réduit par l'hydrure de lithium-aluminium en méthyl-2 chloro-3 pentène-2 ol-1 (I, R = CH_3, X = OH), qui est transformé en méthyl-2 dichloro-1.3 pentène-2 (I, R = CH_3, X = Cl). Cet halogénure allylique, condensé avec l'isophorone en présence d'une base, donne la cétone (II, R = CH_3). Cette cétone traitée par l'acide sulfurique conduit à la δ-dicétone (III, R = CH_3) qui est finalement cyclisée par une base en diénone conjuguée (IV, R = CH_3), cristalline.

(I) (II) (III) (IV)

Méthyl-2 chloro-3 pentène-2 al-1 [5]. — Obtenue avec 72 % de rendement par action de la diméthylformamide et de l'oxychlorure

de phosphore sur la diéthylcétone; *dinitro-2.4 phénylhydrazone*, F 165°, $\lambda_{max}^{CHCl_3} = 380$ mμ ($\varepsilon = 29\,000$); analyse : $C_{12}H_{13}O_4N_4Cl$, calculé %, C 46,08; H 4,18; N 17,91; trouvé %, C 46,35; H 4,37; N 17,94.

Méthyl-2 chloro-3 pentène-2 ol-1 (I, R = CH_3, X = OH). — Obtenu (92 %) en réduisant l'aldéhyde précédent par l'hydrure de lithium-aluminium dans l'éther sec pendant une nuit à température ordinaire, puis 90 mn à reflux. $É_{14}$ 88°; n_D^{25} 1,4770; bande forte à 6,04 μ; analyse : $C_6H_{11}OCl$, calculé %, C 53,53; H 8,23; trouvé %, C 53,56; H 8,09; *α-naphtyluréthanne*, F 68° (ligroïne); analyse : $C_{17}H_{18}O_2NCl$, calculé %, C 67,21; H 5,97; N 4,61; trouvé %, C 67,39; H 5,87; N 4,56.

Méthyl-2 dichloro-1.3 pentène-2 (I, R = CH_3, X = Cl). — En agitant mécaniquement et en refroidissant à — 10°, une solution de 23,6 g de chlorure de thionyle dans 50 ml d'éther anhydre est lentement traitée en 1 h par un mélange de 54 g de méthyl-2 chloro-3 pentène-2 ol-1 et de 30,4 g de pyridine dans 200 ml d'éther sec. Puis on laisse revenir à température ordinaire, essore et évapore l'éther. Le résidu est traité par 23,6 g de chlorure de thionyle à 70° pendant 2 h. Après hydrolyse par 200 ml d'eau glacée, on extrait à l'éther et traite de la manière habituelle ([6]); on obtient 33,5 g (55 %) de produit $É_{20}$ 67°; n_D^{26} 1,4765; bande forte à 6,03 μ; analyse : $C_6H_{10}Cl_2$, calculé %, C 47,08; H 6,58; trouvé %, C 47,35; H 6,60.

Cétone (II, R = CH_3). — 70 ml d'une solution benzénique 2 N de tertioamylate de sodium ([7]) sont versés dans un mélange refroidi de 15,3 g de méthyl-2 dichloro-1.3 pentène-2 et de 13,8 g d'isophorone dans 70 ml de benzène sec. Après avoir laissé reposer 1 h à température ordinaire, on chauffe à reflux pendant 3 h. Le traitement habituel conduit après distillation à 14,1 g (55 %) de produit jaune pâle, $É_{0,02}$ 78°; n_D^{26} 1,5082; λ_{max}^{EtOH} 244 mμ ($\varepsilon = 10\,600$); bandes à 6,03 et 6,16 μ; analyse : $C_{15}H_{23}OCl$, calculé %, C 70,70; H 9,09; trouvé %, C 70,90; H 9,17. *Dinitro-2.4 phénylhydrazone*, F 151° (chloroforme : méthanol); $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 390 mμ ($\varepsilon = 29\,400$); analyse : $C_{21}H_{27}O_4N_4Cl$, calculé %, C 57,98; H 6,25; N 12,88; trouvé %, C 57,85; H 6,13; N 12,97. *Semicarbazone*, F 145° (méthanol aqueux), λ_{max}^{EtOH} 270 mμ ($\varepsilon = 22\,000$); analyse : $C_{16}H_{26}ON_3Cl$, calculé %, C 61,61; H 8,40; N 13,47; trouvé %, C 61,87; H 8,48; N 13,63.

Dicétone (III, R = CH_3). — 6 g de cétone précédente (II, R = CH_3) et 10 ml d'acide sulfurique concentré sont mélangés avec précaution à 0° en agitant magnétiquement. Après repos pendant une nuit à température ordinaire, le traitement habituel donne 4,5 g d'un liquide jaune (81 %), $É_{0,3}$ 88-93°; n_D^{23} 1,5165, qui contient 44 % de diénone (IV, R = CH_3) d'après le spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 243 et 306 mμ ($\varepsilon = 8\,320$ et 6 300 respectivement); bandes à 5,82, 6,00, 6,13 et 6,31 μ.

Diénone (IV, R = CH_3). — 5,7 g de dicétone précédente sont traités par une solution de 1,25 g de sodium dans 50 ml de méthanol pendant 2 h à reflux, puis 15 h à température ordinaire. Le traitement habituel donne,

après distillation, 4,9 g (93 %) de produit $É_{0,1}$ 88°; F 44° (éther de pétrole); λ_{max}^{EtOH} 308 mμ (ε = 14 300) ([8]); bandes à 6,03, 6,19 et 6,32 μ ([9]); analyse : $C_{15}H_{22}O$, calculé %, C 82,51; H 10,16; trouvé %, C 82,69; H 10,29. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, violet foncé, F 213° (chloroforme : méthanol); $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 410 mμ (ε = 30 000); analyse : $C_{21}H_{26}O_4N_4$, calculé %, C 63,30; H 6,58; N 14,06; trouvé %, C 63,10; H 6,30; N 14,33. *Semicarbazone*, F 205° (méthanol); λ_{max}^{EtOH} 305 mμ (ε = 35 500); analyse : $C_{16}H_{25}ON_3$, calculé %, C 69,78; H 9,15; N 15,26; trouvé %, C 69,81; H 8,91; N 15,57.

(1) S. Julia, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 913; S. Julia et M. Julia, *ibid.*, 237, 1953, p. 1714.

(2) S. Julia, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 780.

(3) L. Velluz, G. Nominé, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, J. Tessier et A. Pierdet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1084; L. Velluz, G. Nominé, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, R. Bucourt et J. Tessier, *ibid.*, 250, 1960, p. 1293; L. Velluz, G. Nominé, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, M. Vignau et J. Tessier, *ibid.*, 250, 1960, p. 1510; L. Velluz, G. Nominé, R. Bucourt, A. Pierdet et P. Dufay, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 127; *voir* aussi L. Velluz, G. Nominé et J. Mathieu, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 725.

(4) L. Velluz, G. Nominé, R. Bucourt, A. Pierdet et J. Tessier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3903.

(5) Z. Arnold et J. Zemlicka, *Proc. Chem. Soc.*, 1958, p. 227; *Coll. czech. chem. Comm.*, 24, 1959, p. 2385.

(6) M. J. Frazer, W. Gerrard, G. Machell et B. D. Shepherd, *Chem. and Ind.*, 1954, p. 931.

(7) Préparé selon J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 533; 1954, p. 690, qui recommande l'emploi de cette base pour alcoyler les cétones éthyléniques.

(8) Ce maximum à 308 mμ est un peu plus élevé que ceux (298-303 mμ) déjà observés pour les diénones du type (IV, R = H) [(1), (2)], sans doute à cause de la présence d'un groupe méthyle supplémentaire sur le chromophore. Des diénones nor-19 stéroïdes préparées par d'autres méthodes, absorbent à 302-304 mμ : A. Zaffaroni, H. J. Ringold, G. Rosenkranz, F. Sondheimer, G. H. Thomas et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6210; 80, 1958, p. 6110 et réf. (9). Pour l'intérêt biologique des diénones nor-19 stéroïdes, *voir* J. H. Fried, T. S. Bry, A. E. Oberster, R. E. Beyler, T. B. Windholz, J. Hannah, L. H. Sarett et S. L. Steelman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4663.

(9) M. Perelman, E. Farkas, E. J. Fornefeld, R. J. Kraay et R. T. Rapala (*J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2402) indiquent que les diénones nor-19 stéroïdes absorbent à 6,04, 6,22 et 6,29 μ.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude sur les structures de la billiétite et de la becquerelite*. Note (*) de MM. **Jean Protas** et **Claude Rérat**, présentée par M. Jean Wyart.

Les structures de ces minéraux ont été déterminées à partir des projections de Patterson suivant les trois axes cristallographiques de la maille orthorhombique. Les positions des atomes lourds ont été affinées par la méthode des moindres carrés, appliquée aux réflexions *hk*0 et *h*0*l*. Les deux structures sont analogues et sont composées de couches d'atomes d'uranium dont le plan moyen est perpendiculaire à l'axe *c*. Les atomes de baryum sont situés entre les couches.

La billiétite $BaO.6UO_3.10\text{-}11H_2O$ et la becquerelite $CaO.6UO_3.10\text{-}11H_2O$ appartiennent au groupe des oxydes doubles d'uranyle hydratés. Leur analogie de structure, liée *a priori* à l'analogie de leur composition chimique, de leurs paramètres cristallographiques et de leurs propriétés optiques a déjà été signalée dans des études antérieures.

Les caractéristiques principales de ces deux minéraux sont résumées dans le tableau I.

Tableau I.

	Billiétite orthorhombique.	Becquerelite orthorhombique.
a..............	7,13 ± 0,02 Å	13,83 ± 0,05 Å
b..............	12,06 ± 0,05 Å	12,34 ± 0,05 Å
c..............	15,06 ± 0,05 Å	14,88 ± 0,05 Å
V..............	1 295 Å³	2 539 Å³
d_{mes}............	5,27 g/ml	5,10 g/ml
d_{calc}............	5,31 g/ml	5,16 g/ml
Z..............	2 [$BaO.6UO_3.10\text{-}11H_2O$]	4 [$CaO.6UO_3.10\text{-}11H_2O$]

L'étude des réseaux réciproques au moyen de diagrammes de monocristaux (Weissenberg, Précession) conduit aux groupes P *nmn* (n° 58) pour la billiétite et P *nma* (n° 62) pour la becquerelite, qui confirment les résultats déjà obtenus (Brasseur, 1949; Christ et Clark, 1960).

Les projections de Patterson suivant les trois axes cristallographiques ont permis de déterminer les positions approximatives des atomes d'uranium. Ces positions ont été ensuite affinées par la méthode des moindres carrés, appliquée aux réflexions *hk* 0 et *h* 0 *l*. Les atomes de baryum de la billiétite ont été localisés avec certitude à partir des séries « différence ». Les coordonnées atomiques obtenues sont indiquées dans le tableau II, ainsi que le rapport résiduel $R = \Sigma | F_0 - | F_c || / \Sigma F_0$ relatif à chaque projection.

Les atomes d'uranium de la billiétite sont répartis dans des couches perpendiculaires à l'axe *c* et distantes de 7,53 Å. Deux couches successives se déduisent l'une de l'autre par les opérations du groupe spatial. A l'intérieur d'une couche, les atomes d'uranium sont situés aux nœuds d'un réseau hexagonal presque régulier (*fig.* 1). La structure d'une couche s'obtient à partir des positions atomiques de deux atomes d'uranium

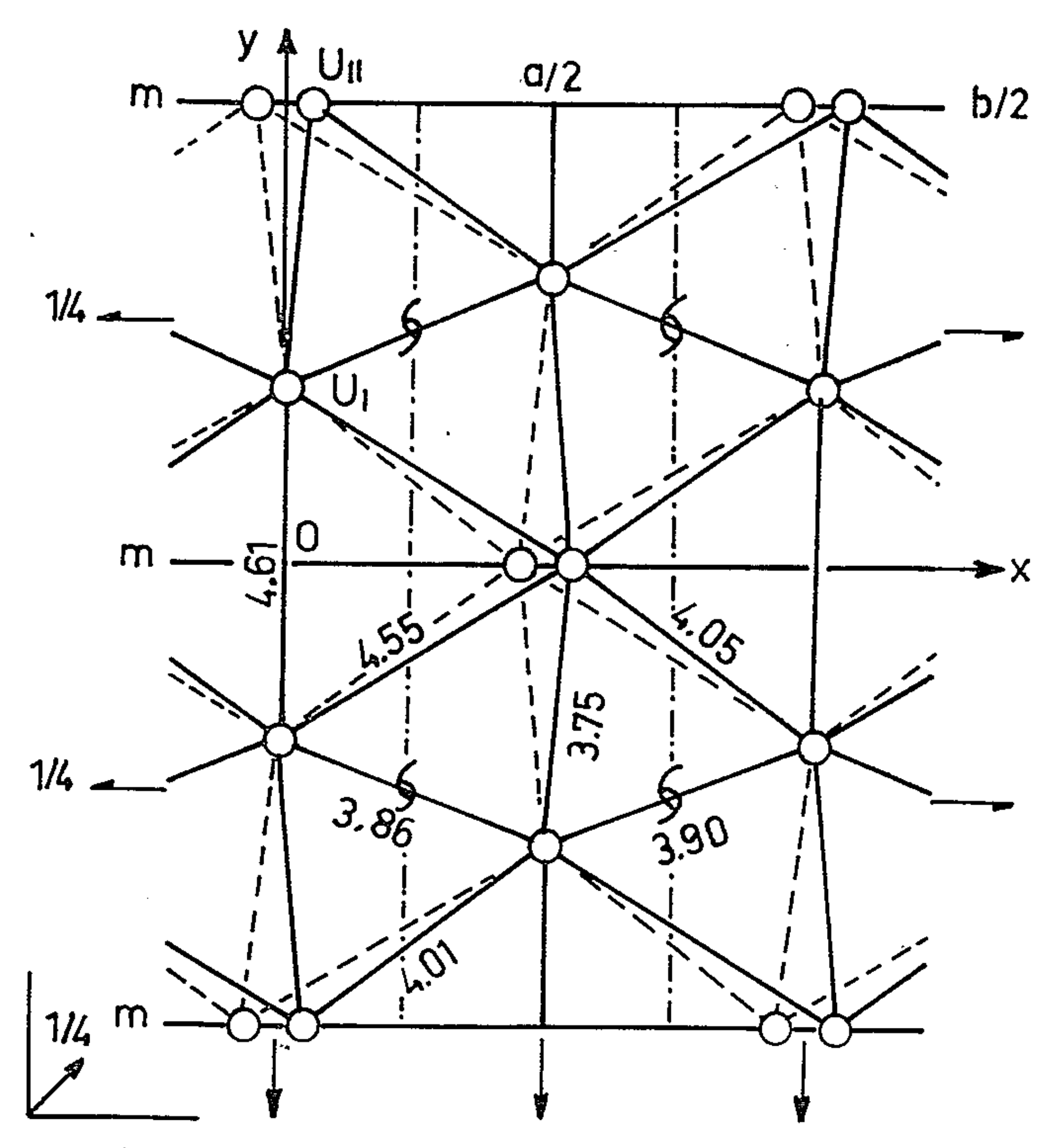


Fig. 1. — Billiétite. Projection de la structure sur le plan (001). En trait continu : couche du niveau 1/2; en tirets : couche du niveau 0.

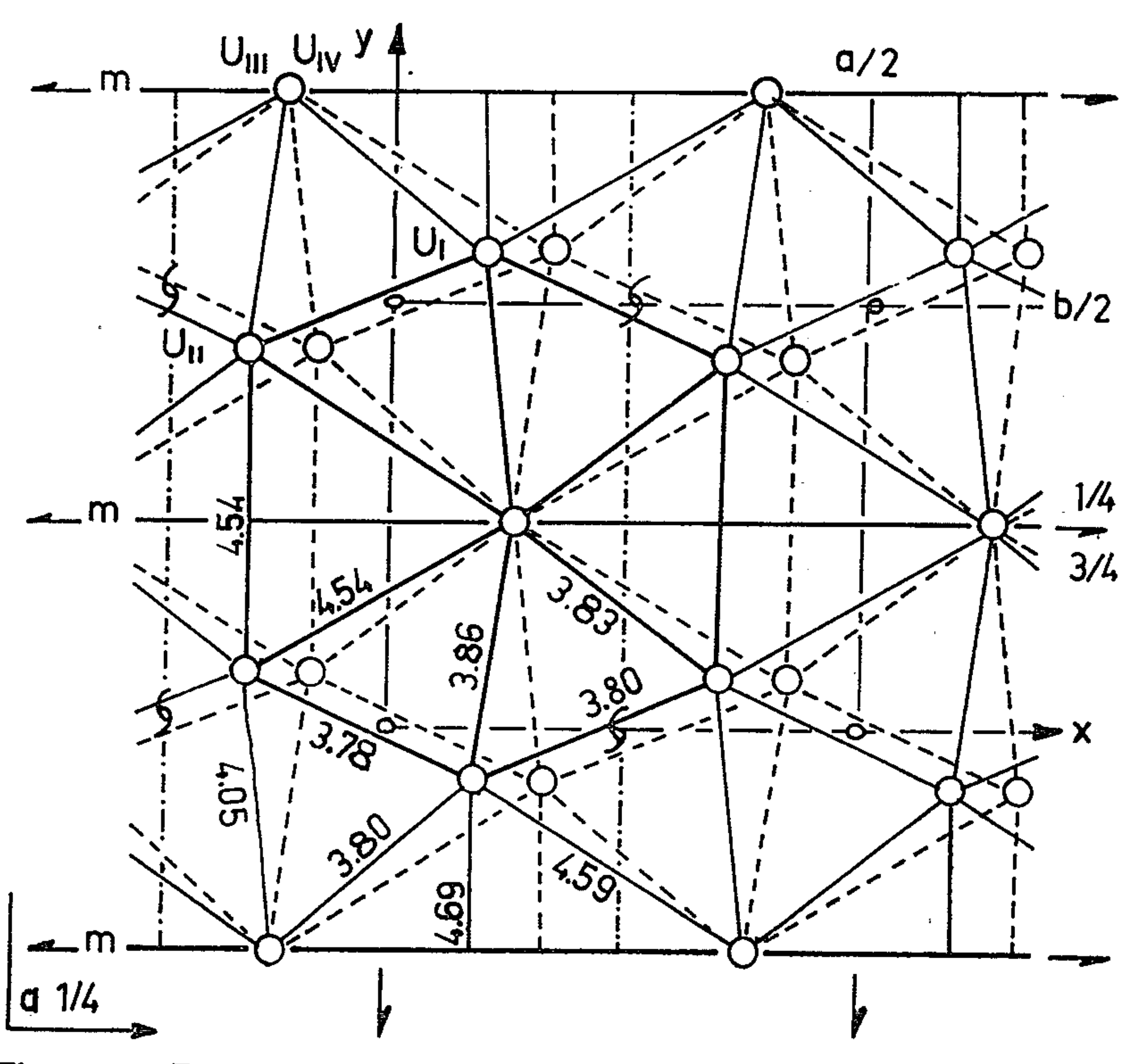


Fig. 2. — Becquerelite. Projection de la structure sur le plan (001). En trait continu : couche du niveau 1/4; en tirets : couche du niveau 0.

TABLEAU II.

	Billiétite.				Becquerelite.			
	Projection (010).		Projection (001).		Projection (010).		Projection (001).	
	z.	x.	x.	y.	z.	x.	x.	y.
U_I	0,260	—0,008	0	0,191	0,255	0,092	0,090	0,560
U_{II}	0,224	0,453	0,454	0	0,290	0,345	0,346	0,066
U_{III}	—	—	—	—	0,247	0,127	0,125	0,250
U_{IV}	—	—	—	—	0,279	0,373	0,375	0,750
Ba	0	0,309	0,311	—	—	—	—	—
R	0,230		0,145		0,197		0,168	

indépendants, par l'opération du miroir n perpendiculaire à l'axe c. L'un des deux est en position particulière sur le miroir m. L'aspect général du profil de ces couches suivant la direction de l'axe b est celui d'une ligne brisée parallèle à l'axe a. Les atomes de baryum sont situés entre les couches aux niveaux $z = 0$ et $z = 1/2$. Ils se trouvent en position générale, mais n'occupent statistiquement que le quart des huit sites équivalents.

La becquerelite possède une structure en couches analogues (*fig.* 2) où le profil moyen suivant la direction b est également en forme de ligne brisée, dont les segments sont deux fois plus longs. Ceci justifie la valeur sensiblement double du paramètre a de la becquerelite. La structure d'une couche s'obtient à partir des positions atomiques de quatre atomes d'uranium indépendants par l'opération du miroir a perpendiculaire à l'axe c. Deux d'entre eux se trouvent en positions spéciales sur le miroir m.

En conclusion, ces deux structures sont voisines de celles de la wölsendorfite $PbO.2\,UO_3.2\,H_2O$, mais les atomes d'uranium ne sont pas coplanaires, et l'écart par rapport à un réseau hexagonal régulier, signalé par Toussaint (1960), est plus important.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) H. BRASSEUR, *Acad. Royale Belgique Bull.*, Cl. Sc., 5e série, 35, 1949, p. 793.

(2) C. L. CHRIST et J. R. CLARK, *Amer. Mineral.*, 45, 1960, p. 1026.

(3) J. PROTAS, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 82, 1959, p. 239.

(4) J. TOUSSAINT, *Bull. Soc. Géol. Belgique*, 84, 1960-1961, p. 365.

(*Laboratoire de Cristallographie appliquée, C. N. R. S., Bellevue.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Structure de la forme hautes températures du sulfate anhydre de magnésium*, β-Mg SO_4. Note de M. **Jean Coing-Boyat**, transmise par M. Louis Néel.

$MgSO_4$ présente deux formes cristallines orthorhombiques : l'une, α, qui apparaît dès que le sulfate est anhydre, est isotype de $NiSO_4$; l'autre, β (hautes températures), est isotype de $ZnSO_4$ et appartient au groupe d'espace D_{2h}^{16}-P *bnm*; sa maille est : $a = 4{,}74_2$ Å, $b = 8{,}57_5$ Å, $c = 6{,}69_9$ Å; Z = 4. Sa structure a été raffinée, il en résulte les distances interatomiques suivantes : Mg-O : 1,99, 2,08 et 2,29 Å; S-O : 1,41, 1,48 et 1,52 Å.

Le sulfate de magnésium anhydre existe sous deux formes cristallines orthorhombiques : la première, α, apparaît quand on porte à 450°C le produit de la dessiccation d'une solution de sulfate de Mg contenant un excès de H_2SO_4; la seconde, β, décrite dans cette Note, se forme par chauffage à 500°C du sel provenant de la dessiccation d'une solution neutre du sulfate [1].

Rentzeperis et Soldatos [2] ont établi la structure de la phase α, identique à celle de $NiSO_4$ [3], elle-même du type $CrVO_4$ [4]; le groupe d'espace est D_{2h}^{17}-C *mcm*; les paramètres du réseau sont :

selon les auteurs [2] :

$$a = 5{,}18_2, \quad b = 7{,}89_3, \quad c = 6{,}50_6 \text{ Å}, \quad U = 266_1, \text{ Å}^3;$$

suivant nos mesures :

$$a = 5{,}16_0, \quad b = 7{,}85_4, \quad c = 6{,}47_2 \text{ Å}, \quad U = 262_3, \text{ Å}^3.$$

β-$MgSO_4$. — Le diagramme Debye-Scherrer de la phase β, indexé dans le système orthorhombique, présente les extinctions caractéristiques du groupe d'espace D_{2h}^{16}-P *bnm* : seules existent les raies $(o\,k\,l)$ et $h\,o\,l)$ dont, respectivement, k et $h + l$ sont pairs. La maille est assez différente de celle donnée par Hammel [8] qui ne distinguait pas les formes α et β, mais très voisine de celle de la forme β de $CoSO_4$ [5] qui appartient au même groupe d'espace :

Mg SO_4 [8] :

$$a = 4{,}82, \quad c = 8{,}35, \quad b = 6{,}72 \text{ kX}; \quad U = 276 \text{ kX}^3;$$

β-Mg SO_4 :

$$a = 4{,}74_2, \quad b = 8{,}57_5, \quad c = 6{,}69_9 \text{ Å}; \quad U = 272{,}4 \text{ Å}^3;$$

β-$CoSO_4$ [5] :

$$a = 4{,}73_9, \quad b = 8{,}61_6, \quad c = 6{,}70_2 \text{ Å}; \quad U = 273{,}7 \text{ Å}^3.$$

L'isomorphie, ainsi suggérée, de β-$MgSO_4$ avec β-$CoSO_4$ a été confirmée par la formation de solutions solides en toutes proportions, y compris

Diagramme Debye-Scherrer de β-$MgSO_4$.

hkl.	d_0.	$\frac{1}{d_0^2}$.	$\frac{1}{d_c^2}$.	nF_0^2.	nF_c^2.
020...	–	–	$0,054_{40}$	0	2
110...	$4,1_{50}$	$0,058_{05}$	$0,058_{07}$	141	196
101...	$3,87_2$	$0,066_{69}$	$0,066_{75}$	22	28
021...	$3,60_9$	$0,076_{78}$	$0,076_{68}$	2079	1473
111...	$3,53_2$	$0,080_{16}$	$0,080_{35}$	4952	3770
002...	$3,34_7$	$0,089_{27}$	$0,089_{13}$	228	134
120...	$3,17_9$	$0,098_{93}$	$0,098_{87}$	134	190
121...	$2,87_3$	$0,121_{16}$	$0,121_{15}$	42	38
022...	$2,63_9$	$0,143_{57}$	$0,143_{53}$	2025	1902
112...	$2,60_5$	$0,147_{34}$	$0,147_{20}$	730	584
130...	$2,447_5$	$0,166_{94}$	$0,166_{87}$	2020	2016
200...	$2,37_{08}$	$0,177_{91}$	$0,177_{88}$	562	466
122...	$2,30_{53}$	$0,188_{17}$	$0,188_{00}$	1725	1662
131...			$0,189_{15}$		28
210...	$2,28_{63}$	$0,191_{31}$	$0,191_{48}$	1133	1159
211...	$2,16_{27}$	$0,213_{80}$	$0,213_{77}$	247	190
040...	$2,14_{42}$	$0,217_{50}$	$0,217_{60}$	740	639
220...	–	–	$0,232_{28}$	0	38
041...	$2,04_{15}$	$0,239_{94}$	$0,239_{88}$	418	413
103...	$2,01_{80}$	$0,245_{56}$	$0,245_{02}$	733	747
221...	$1,98_{14}$	$0,254_{71}$	$0,254_{57}$	219	311
023...			$0,254_{95}$		36
132...	$1,97_{60}$	$0,256_{11}$	$0,256_{00}$	390	545
113...	$1,96_{48}$	$0,259_{04}$	$0,258_{62}$	1128	931
140...			$0,262_{07}$		25
202...	$1,93_{35}$	$0,267_{49}$	$0,267_{02}$	98	47
212...	–	–	$0,280_{62}$	0	52
141...	–	–	$0,284_{35}$	0	1
123...	$1,82_{54}$	$0,300_{11}$	$0,299_{42}$	268	14
230...			$0,300_{28}$		210
042...	$1,80_{50}$	$0,306_{94}$	$0,306_{73}$	1003	1152
222...	$1,76_{25}$	$0,321_{92}$	$0,321_{42}$	2778	2758
231...			$0,322_{56}$		347
142...	–	–	$0,351_{20}$	0	11
004...	$1,67_{32}$	$0,357_{19}$	$0,356_{53}$	1679	1759
133...	$1,64_{93}$	$0,367_{62}$	$0,367_{42}$	179	153
150...	–	–	$0,384_{46}$	0	27
232...	$1,60_{16}$	$0,389_{85}$	$0,389_{42}$	100	85
213...	$1,59_{66}$	$0,392_{29}$	$0,392_{03}$	201	186
240...	$1,59_{05}$	$0,395_{30}$	$0,395_{48}$	602	757
151...	$1,56_{80}$	$0,406_{73}$	$0,406_{75}$	1278	1322
024...	–	–	$0,410_{93}$	0	7
310...	$1,55_{34}$	$0,414_{41}$	$0,413_{84}$	974	827
114...			$0,414_{60}$		687
241...	$1,54_{75}$	$0,417_{58}$	$0,417_{76}$	954	509
043...			$0,418_{15}$		301
301...	$1,53_{87}$	$0,422_{37}$	$0,422_{52}$	762	850
223...	$1,51_{95}$	$0,433_{11}$	$0,432_{83}$	160	106
311...	$1,51_{42}$	$0,436_{12}$	$0,436_{12}$	727	652
320...	$1,48_{14}$	$0,455_{67}$	$0,454_{64}$	344	205
124...			$0,455_{40}$		303
143...	$1,47_0$	$0,462_{83}$	$0,462_{62}$	815	999
152...	$1,45_{31}$	$0,473_{60}$	$0,473_{60}$	3398	3641
321...			$0,476_{92}$		198
242...	$1,43_{66}$	$0,484_{54}$	$0,484_{61}$	1315	1371
060...	$1,42_{97}$	$0,489_{19}$	$0,489_{59}$	938	1092
233...	$1,40_{97}$	$0,503_{21}$	$0,500_{83}$	2026	49
312...			$0,502_{97}$		1839
061...	$1,38_{98}$	$0,517_{68}$	$0,511_{87}$	0	1
250...			$0,517_{88}$	349	469
330...	$1,38_{17}$	$0,523_{81}$	$0,522_{64}$	1946	31
134...			$0,523_{40}$		1693
160...			$0,534_{06}$		6
204...	$1,36_{75}$	$0,534_{74}$	$0,534_{42}$	1597	1590
251...			$0,540_{16}$		19

Mesures faites avec un diffractomètre équipé d'un monochromateur, à la radiation $K\alpha_1$ du cobalt ($\lambda = 1,788\,92$ Å).
Équidistances des plans réticulaires : d_0, observées; d_c, calculées; n, facteur de multiplicité des plans.
Facteurs de structure : F_0, observés; F_c, calculés; nF_0^2, intensité mesurée corrigée du facteur de Lorentz Polarisation.

50 % (atom.). Donc, comme pour celui-ci, la maille contient $Z = 4$ unités $MgSO_4$ [d'où $D_x = 2,93$] et les positions du groupe P *bnm* à adopter pour les ions de β-$MgSO_4$ sont celles de β-$CoSO_4$ (de même, en première approximation, pour les paramètres ([9])] :

$4Mg^{++}$ en 4**a** : 0, 0, 0; 0, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 1/2, 1/2;
$4S^{6+}$ en 4**c** : $\pm (x, y, 1/4;\ 1/2 - x, 1/2 + y, 1/4)$ (avec $x = 0,458 - y = 0,186$);
$16O^{=}$: $4O_I$ et $4O_{II}$ en 4**c** [avec $x(O_I) = 0,750$; $y(O_I) = 0,130$;
$x(O_{II}) = 0,458$; $y(O_{II}) = 0,367$];
$8O_{III}$ en 8**d** : $\pm (x, y, z;\ 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z;\ x, y, 1/2-z;\ 1/2-x, 1/2+y, z)$
(avec $x = 0,319$; $y = 0,130$; $z = 0,061$).

Un raffinement par moindres carrés de cette structure, partant des paramètres ci-dessus, la quantité minimisée étant $\Sigma(|F_0| - |F_c|)^2$, converge à la cinquième itération [10] vers les valeurs suivantes des paramètres de position :

$x(S^{6+}) = 0,467$; $y(S^{6+}) = 0,180$; $x(O_I) = 0,763$; $y(O_I) = 0,127$;
$x(O_{II}) = 0,467$; $y(O_{II}) = 0,357$; $x(O_{III}) = 0,335$; $y(O_{III}) = 0,128$; $z(O_{III}) = 0,074$.

L'accord entre les intensités calculées et observées (*cf.* tableau) se traduit alors par un facteur de véracité R, de 14,4 % [11].

Les distances interioniques sont alors les suivantes :

Dans les tétraèdres SO_4.

$S-O_I$:	1,48 Å;	O_I-O_{II} :	2,42 Å
$S-O_{II}$:	1,52	O_I-2O_{III} :	2,35
$S-2O_{III}$:	1,41	$O_{II}-2O_{III}$:	2,37
		$O_{III}-O_{III}$:	2,36

Dans les octaèdres MgO_6.

$Mg-2O_I$:	2,29 Å;	O_I-O_{II} :	2,65 (2 ×),	3,49 Å (2 ×)
$Mg-2O_{II}$:	2,08	O_I-O_{III} :	2,96 (2 ×),	3,12 (2 ×)
$Mg-2O_{III}$:	1,99	$O_{II}-O_{III}$:	2,79 (2 ×),	2,97 (2 ×)

En conclusion, β-$MgSO_4$ est isotype de $ZnSO_4$, $CuSO_4$ [12] et β-$CoSO_4$.

(1) Cette préparation neutre peut aussi donner naissance à la phase α par élévation de température jusqu'à un palier compris entre 200 et 500°C, maintenu plusieurs heures; un refroidissement brusque précède l'examen aux rayons X. Entre 200 et 300°C on obtient la phase α, mêlée de monohydrate en proportion décroissante; à 300°C on obtient α seule, et entre 300 et 500°C, α mêlée de β en proportion croissante.

Quant à la forme α provenant de la préparation acide, elle se transforme aussi en phase β, mais pas avant 540°C, température plus élevée que pour la préparation neutre. La présence d'acide sulfurique, qui reste sans doute à l'état de traces, semble donc stabiliser la forme α et élever le point de transformation.

(2) P. J. Rentzeperis et C. T. Soldatos, *Acta Crystallogr.*, 11, 1958, p. 686.

(3) P. I. Dimaras, *Acta Crystallogr.*, 10, 1957, p. 313.

(4) K. Brandt, *Ark. Kemi, Min., Geol.*, 17 A, n° 6, 1943 et *Structure Reports*, 9, 1942-44, p. 181. Sont également de ce type : $MnSO_4$, les formes α de $CoSO_4$ (5) et $FeSO_4$ (6) et la forme β de $CdSO_4$ (7).

(5) J. Coing-Boyat, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2109.

(6) J. Coing-Boyat, *Acta Crystallogr.*, 12, 1959, p. 939.

(7) J. Coing-Boyat, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 997.

(8) F. Hammel, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 57 et *Ann. Chim.*, 11, 1939, p. 247.

(9) P. J. Rentzeperis, *Neues Jb. Mineral, Monatsh.*, 10, 1958, p. 226.

(10) Le programme de raffinement sur calculatrice électronique a été établi par M. Gérard Bassi (C. E. N., Grenoble).

(11) $R = \Sigma |n(F_0^2 - F_c^2)| / \Sigma n F_0^2$ (sans collection de facteur de température.)

(12) P. A. Kokkoros et P. J. Rentzeperis, *Acta Crystallogr.*, 11, 1958, p. 361.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

GÉOLOGIE. — *Présence d'une tillite dans la partie inférieure de la « Série Pourprée » de l'Ahnet (Nord-Ouest de l'Ahaggar, Sahara central).* Note de MM. **Jean Fabre**, **Jean-Michel Freulon** † et **Henri Moussu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Découverte, à la base de la « Série Pourprée » de l'Ahnet, Nord-Ouest de l'Ahaggar, d'une véritable tillite. Vers l'Est, en bordure de l'Adrar Adafar, formation fluvio-glaciaire à galets striés; vers l'Ouest, dans la région de Oualen, séries fluvio-glaciaires et séries fluviatiles, avec argiles varvées. Corrélations possibles avec les séries du Sahara occidental.

Dans le Nord-Ouest de l'Ahaggar affleure une série dite « Série Pourprée » de l'Ahnet (T. Monod, 1932) (1), en discordance sur le Précambrien métamorphique, surmontée elle-même par les grès cambro-ordoviciens, et attribuée à l'Infra-cambrien (J. Follot, 1952) (2).

Essentiellement détritique (succession d'arkoses fines à stratification entrecroisée, de pélites et de quartzites, avec de rares horizons calcaires), elle contient vers la base des conglomérats dont les premiers auteurs [T. Monod, 1932; M. Lelubre, 1952 (3)] ont souligné l'hétérogénéité et l'absence de classement de leurs galets arrachés au socle cristallin. Des études ultérieures [H. Moussu (4)] ont permis de préciser la distribution et l'extension de ces horizons dans la partie occidentale de l'Ahnet (Asejrad) et de les admettre comme des formations tillitiques. A la suite d'une récente mission (J. F., J. M. F.), nous pouvons maintenant montrer qu'à l'Est, sur la bordure sud de l'Adrar Adafar, certains de ces conglomérats, dits « de base », sont de véritables tillites.

En cette région, par dessus le Pharusien granitisé, vient une série, visible sur 100 à 150 m, formée par une alternance d'arkoses et de grès fins, argileux, rouges, emballant des galets de taille variable (quelques millimètres à 30 cm au moins). De nature diverse (quartz, roches siliceuses, granites, microgranites), ces galets sont émoussés ou anguleux, irrégulièrement répartis dans un sédiment non granuloclassé. A certains niveaux et surtout vers la base, beaucoup d'entre eux montrent des stries caractéristiques non orientées; s'ils sont souvent légèrement aplatis *in situ* ou impressionnés, les stries qu'on y observe sont bien d'origine glaciaire et la roche encaissante ne montre aucune trace d'écrasement ou de fracturation d'origine tectonique. D'autres niveaux ne paraissent contenir que des galets non striés et rappellent plutôt une formation fluvio-glaciaire qu'une moraine typique. Cette formation passerait vers l'Ouest à des dépôts fluviatiles francs. On peut considérer qu'une bonne partie des conglomérats mal classés, « à galets énormes » (T. Monod) de la partie inférieure de la « Série Pourprée », s'apparentent à ces dépôts. L'assimilation est quasi certaine pour les conglomérats à l'Ouest de l'Adrar Ahnet. Elle est très

probable pour les formations analogues de l'Asegrad et de l'Ouest de Ouallen.

La découverte de ces tillites permet, de plus, d'interpréter une partie tout au moins des épaisses formations argileuses vertes situées, elles aussi, dans la moitié inférieure de la « Série Pourprée » à l'Ouest de l'Adrar Edikel, au Sud du Taohennet et au Nord-Ouest du col de Tarit.

Si la nature des premières, très compactes, demeure encore énigmatique, par contre, celles qui affleurent sous les grès tassiliens, au Nord du col de Tarit, montrent une fine alternance, centimétrique ou millimétrique, de lits argileux et de lits gréseux et apparaissent très comparables aux séries à varves que nous avons pu observer, tant dans des formations actuelles (Scandinavie) que fossiles (Dwyka). Épaisses de 300 m au minimum, elles surmontent une formation argilogréseuse comportant, outre des argiles vertes, des grès jaunes tendres, encore bien lités, et des conglomérats, tout à fait semblables aux tillites de l'Adafar, mais qui ne nous ont pas livré de galets striés. Dans la masse des argiles varvées on ne rencontre, comme gros éléments, que des galets d'argile verte, déposés probablement sous forme de galets mous.

L'ensemble peut avoir 500 m d'épaisseur. Ces formations glaciaires ou fluvioglaciaires paraissent s'être étendues beaucoup plus largement, dépassant le cadre de l'Ahnet. L'avenir montrera si l'on peut lui rapporter aussi les témoins de « Série Pourprée » conglomératique observée en plusieurs points de l'Ahaggar occidental (M. Gravelle, 1961) ([5]).

La présence d'une tillite certaine dans la partie inférieure de la « Série Pourprée » de l'Ahnet révèle à cette époque et en cette région l'existence d'un climat froid. La bonne conservation des feldspaths potassiques roses dans les arkoses fines de cette formation — elle leur doit pour une part sa coloration — est probablement en relation avec ces conditions climatiques et contraste avec l'épuration chimique constatée dans les grès du Cambro-Ordovicien sus-jacent. On peut penser d'autre part (J. Follot, 1952) que la « Série Pourprée » s'est accumulée dans les dépressions d'un paléorelief, modelé après la dernière phase de plissement et de granitisation pharusienne. L'existence de tels reliefs a conditionné la répartition de cette tillite et du fluvioglaciaire correspondant, ainsi que la nature et la sédimentation de la « Série Pourprée », sorte de molasse post-tectonique.

Si l'attribution de la « Série Pourprée » à l'Infracambrien se confirme, une difficulté se présentera pour les corrélations avec le Sahara occidental. Là, en effet, les travaux détaillés des géologues de la Société Africaine des Pétroles et du Bureau de Recherches géologiques et minières, viennent d'aboutir à une vue cohérente de la stratigraphie du Primaire inférieur (Zimmermann, 1960) ([6]). On peut cependant, à titre d'hypothèse de travail, en supposant unique ce phénomène climatique d'importance mondiale, mettre en parallèle les tillites de l'Ahnet et celles du Sahara occidental. Toutes les deux seprésentent en discordance sur leur substratum, et surmon-

tées d'une part, par la « Série Pourprée », de l'autre par un Cambrien présumé, lui aussi formé d'une succession de grès fins, de grès feldspathiques, d'argiles multicolores ou lie de vin et de calcaires dolomitiques (Série de Kayes). Au-dessus vient une formation gréseuse, attribuée au Cambro-Ordovicien dans l'Ahnet, à un Ordovicien présumé au Sud-Ouest du bassin de Taoudeni (Séries du Tagant-Assaba, complexe du Dhar-Oualata-Néma) tantôt concordante, tantôt discordante (Ahnet, Sud de l'Assaba au Sud-Ouest du bassin de Taoudeni) sur le « Cambrien » sous jacent.

(1) T. MONOD, *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn.*, 4, n°s 2-3, Paris, 1931.

(2) J. FOLLOT, 19e *Congrès géologique international*, Alger, *Monographies régionales*, 1re série, n° 1, 1952.

(3) M. LELUBRE, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, n° 22, Alger, 1952.

(4) H. MOUSSU, *Notice explicative de la carte géologique du Hoggar*, Publ. B. R. G. M., 1962 (sous presse).

(5) M. GRAVELLE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 3, n° 2, 1961, p. 143.

(6) M. ZIMMERMANN, *XXIe Congrès géologique international*, Sect. VIII, 1960, p. 26.

(Centre de Recherches sur les Zones arides, C. N. R. S., Paris.)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de* Reticuloceras paucicrenulatum *Bisat et Hudson dans le Carbonifère du Nord de la province des Asturies* (*Espagne*). Note de M. **Alexis Bouroz**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La découverte de *Reticuloceras paucicrenulatum* Bisat et Hudson au milieu de la série calcaréo-gréso-schisteuse concordante sur l'ensemble Calcaire Griotte (Viséen)-Calcaire des Montagnes (Namurien) de la plage de San-Pedro (Asturies) permet d'attribuer la majeure partie de cette série au Namurien.

On sait que le Carbonifère des Asturies a la composition suivante ([1]) :

A. *Improductivo calizo.* — Cette série débute par un Viséen bien daté ([2]) constitué par des calcaires du type griotte (*caliza griotte*) avec rares nodules siliceux et schistes intercalés de couleur rouge, d'une puissance de quelques dizaines de mètres. Il est surmonté d'un calcaire massif gris ou noir (*caliza de montaña*) pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres d'épaisseur et contenant des fusulines moscoviennes ([3]). Ce calcaire est attribué au Namurien à cause de sa concordance sur le Viséen et sur le vu d'une faune marine constituée surtout de brachiopodes ([4]).

B. *Improductivo pizarroso.* — Série schisto-gréseuse sans charbon pouvant atteindre 600 m d'épaisseur et terminée par un banc calcaire épais de 100 m (*caliza masiva*). Ce dernier peut se dédoubler en deux bancs de 50 à 60 m séparés par une série schisto-gréseuse stérile pouvant atteindre 150 à 200 m.

C. *Productivo entrecalizos.* — Série schisto-gréseuse de 1000 à 1500 m d'épaisseur, contenant une grande quantité d'intercalations minces de calcaire ou de grès à ciment calcareux et quelques couches de charbon.

D. *Productivo pizarroso.* — Série schisto-gréseuse pouvant contenir de nombreuses couches de charbon et de rares intercalations calcaires, l'ensemble atteignant de 600 à 1000 m d'épaisseur.

E. *Productivo pizarroso cuarcitico.* — Série schisto-gréseuse de quelques centaines de mètres d'épaisseur, caractérisée par la présence d'intercalations de quartzites. La série comporte quelques couches de charbon.

Les intercalations calcaires contiennent parfois des fusulines du Moscovien et sur le vu de la flore, l'ensemble des séries schisto-gréseuses est attribué au Westphalien [([4]), ([5])] : Wesphalien A et B pour la série B, Westphalien C et D pour les séries C, D et E.

L'ensemble de ces formations est fortement plissé, érodé et recouvert en discordance par un Stéphanien régulier, débutant par un puissant conglomérat de base (*locus typicus* de la phase asturienne).

Alors que la flore stéphanienne est riche, il existe relativement peu de gîtes fossilifères de la flore westphalienne, surtout dans la moitié inférieure du Westphalien. De plus, la banalité habituelle de la faune des intercalations calcaires et des schistes marins ne permet pas, dans l'état

actuel de la question, d'assigner des limites précises aux étages et de les subdiviser autrement que sur le vu des faciès lithologiques. En particulier, on constate que la limite choisie entre le Namurien et le Westphalien : sommet du Calcaire des Montagnes, est très commode du point de vue cartographique, mais ne repose pas sur une distribution de faune typique.

Les variations d'épaisseur du Calcaire des Montagnes peuvent être dues pour une part à ce que l'envahissement du faciès flysch a pu avoir lieu à des époques différentes suivant les localités. Nous allons voir que, dans l'affleurement le plus septentrional connu du Carbonifère des Asturies (plage de San-Pedro) où le Calcaire Griotte et le calcaire des Montagnes ont ensemble moins de 100 m d'épaisseur ([6]), la presque totalité de la série calcaréo-gréso-schisteuse qui les surmonte appartient au Namurien et non pas au Westphalien A comme on l'admettait communément jusqu'ici. Cet affleurement est situé à 9 km au Sud-Est du cap de Peñas et à environ 1 km au Nord du port de Candas. Le Carbonifère qui constitue la falaise et le sol de la plage y est redressé presque à la verticale. A l'Est, il débute par 15 m de calcaire viséen, puis se continue par 60 m de calcaire gris lité, 2 à 3 m de calcaire gris bréchoïde et 15 m de calcaire noir fétide appartenant au Calcaire des Montagnes. Plus à l'Ouest, à partir de ce calcaire noir, on trouve environ 150 m, en épaisseur normale, d'une série de schistes foncés, quelquefois micacés, contenant un très grand nombre d'intercalations de 2 à 5 cm d'épaisseur de calcaire ou de grès à ciment calcareux. Exceptionnellement, à environ 20 m de la base de la série, on trouve deux bancs calcaires de 1,50 et 1 m de puissance.

Au cours de l'excursion à San-Pedro des membres du premier Congrès géologique national des Asturies, en juillet 1962, nous avons eu la chance de trouver, à la face inférieure d'un petit banc de grès à ciment calcaire de 3 cm d'épaisseur situé à environ 60 m en distance normale au-dessus du Calcaire des Montagnes, un spécimen de *Reticuloceras paucicrenulatum* Bisat et Hudson ([7]). Dans la succession des faunes à goniatites telle qu'on la connaît dans le Nord-Ouest de l'Europe et notamment en Angleterre, *R. paucicrenulatum* a une position stratigraphique très précise. Cette espèce fait partie du niveau à *R. todmordenense* Bisat et Hudson qui se place très exactement à la partie supérieure du tiers inférieur de la zone R_1 du Namurien ou Kinderscoutien [([8]), ([9])], soit au niveau R_1-a_3 des géologues belges. Dans le bassin du Nord de la France, elle a été rencontrée aussi au même niveau stratigraphique ([10]). On ne peut préjuger d'une position stratigraphique aussi précise pour le spécimen espagnol car il est possible que cette espèce puisse avoir une extension verticale un peu plus grande en Asturies, mais on peut tout de même préciser qu'on se trouve en présence du Namurien R_1 et que le Namurien en général peut présenter, dans les Asturies, le faciès calcaréo-gréso-schisteux classique qu'il montre dans le Nord-Ouest de l'Europe; une précision plus grande ne pourrait être apportée que par la découverte des espèces caractéristiques des niveaux

encadrant le niveau en question, mais on peut déjà dire que la plus grande partie de l'affleurement de San Pedro appartient au Namurien puisqu'au-dessus de la zone R_1, on doit encore placer les zones R_2 et G_1 de cet étage.

(1) J. A. MARTINEZ-ALVAREZ, *Estudio geologico del reborde oriental de la cuenca carbonifera central de Asturias*, Inst. de Est. Ast., Oviedo, 1962.

(2) G. DELÉPINE, *Le Carbonifère du Sud de la France* (*Pyrénées et Montagne Noire*) *et du Nord-Ouest de l'Espagne* (*Asturies*) (*C. R.* 2e *Congrès strat. carb.*, Heerlen, 1935; Maestricht, 1937).

(3) G. DELÉPINE, *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 507.

(4) G. DELÉPINE et N. LLOPIS-LLADO, *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, 7-8, Paris, 1956, p. 106-108.

(5) C. DE LA VEGA ROLLAN, *Flora carbonifera de Asturias y sa distribucion estratigraphica*, Inst. de Geol. Apl., Oviedo, 1959.

(6) N. LLOPIS-LLADO, *Estudio de la region del cabo de Peñas*, Inst. de Est. Ast. (*Mapa geol. de Ast.*, Hoj. 1 y 2, Oviedo, 1962).

(7) La détermination de cet échantillon est due à M. J. Chalard, Ingénieur-géologue des Houillères du Nord et du Pas-de-Calais.

(8) W. S. BISAT, *The carboniferous goniatite zones of England and their continental equivalents* (*C. R. Congr. Str. Carb.*, Heerlen, 1927; Liège, 1928).

(9) R. G. S. HUDSON, *Geol. Mag.*, 82, no 1, London, 1945.

(10) A. BOUROZ, J. CHALARD, A. DALINVAL et M. STIEVENARD, *Ann. Soc. géol. Nord*, Lille, 81, 1961.

(*Service géologique des Houillères du Nord et du Pas-de-Calais.*)

VOLCANOLOGIE. — *Sur un nouveau type de secousse volcanique enregistrée au Stromboli.* Note (*) de MM. **Elie Peterschmitt** et **Haroun Tazieff**, présentée par M. Jean Coulomb.

Certaines éruptions stromboliennes sont annoncées par de faibles secousses prémonitoires. L'intervalle de temps entre les secousses et les éruptions varie de façon systématique et peut être mis en relation avec la position de la colonne magmatique dans la cheminée.

Au cours d'une première mission d'étude au Stromboli (mars-avril 1962) plusieurs centaines de secousses ont été enregistrées dans le voisinage du cratère. Celui-ci consiste en une terrasse d'environ 350 m de diamètre dans laquelle s'ouvraient, à cette époque, cinq bouches numérotées de 1 à 5, grossièrement alignées Sud-Ouest - Nord-Est au-dessus d'une fissure profonde constituant chenal d'alimentation.

Le séismographe utilisé comprenait un géophone, type Willmore vertical, période 1 s, un microphone et un oscillographe Siemens Oscillomink à jets d'encre. Les distances entre le géophone et chacune des bouches étaient comprises entre 370 à 520 m, celles entre le micro placé dans le cratère et les bouches entre 180 et 370 m.

Durant notre séjour, l'activité visible ou audible, entrant en ligne de compte du point de vue séismique se résumait essentiellement à :

1° des dégagements sporadiques d'une durée de 4 à 20 s de gaz sous pression, observés principalement aux bouches n°s 1, 2 et 3;

2° des explosions projetant de l'une des cinq bouches à des hauteurs variables (20-200 m) des lambeaux de lave fluide, des cendres vitreuses et des phénocristaux isolés de pyroxène.

En se basant, d'une part sur un certain nombre d'observations directes et sur les enregistrements microphoniques (explosions à l'air libre et échappements de gaz sous pression), et de l'autre sur les constantes morphologiques des séismogrammes, il a été possible d'établir dans la plupart des cas la correspondance des divers types de secousse avec chacune des bouches actives. Il ressort de cette analyse que 59 % des chocs enregistrés provenaient de la bouche n° 3; 29 % de la bouche n° 1 et 12 % des trois autres centres d'activité.

L'un des deux types de choc engendrés par la bouche n° 1 semble n'avoir été observé jusqu'ici sur aucun volcan. Il représente 16 % du total enregistré; il est caractérisé par deux inscriptions successives, semblant génétiquement liées :

1° La première inscription est strictement sismique et aucune manifestation éruptive de surface, visible ou audible, n'a pu être observée dans les conditions existantes. L'inscription est particulièrement régulière et morphologiquement constante; on y distingue trois phases principales *a*, *b*, *c* (*fig.* 1)

séparées par des intervalles réguliers $b - a = 1{,}03$ s et $c - a = 3{,}65$ s. L'amplitude varie avec l'intensité du choc, mais les rapports d'amplitude des différentes phases demeurent constants : $B/A = 3{,}5$; $C/A = 1{,}2$.

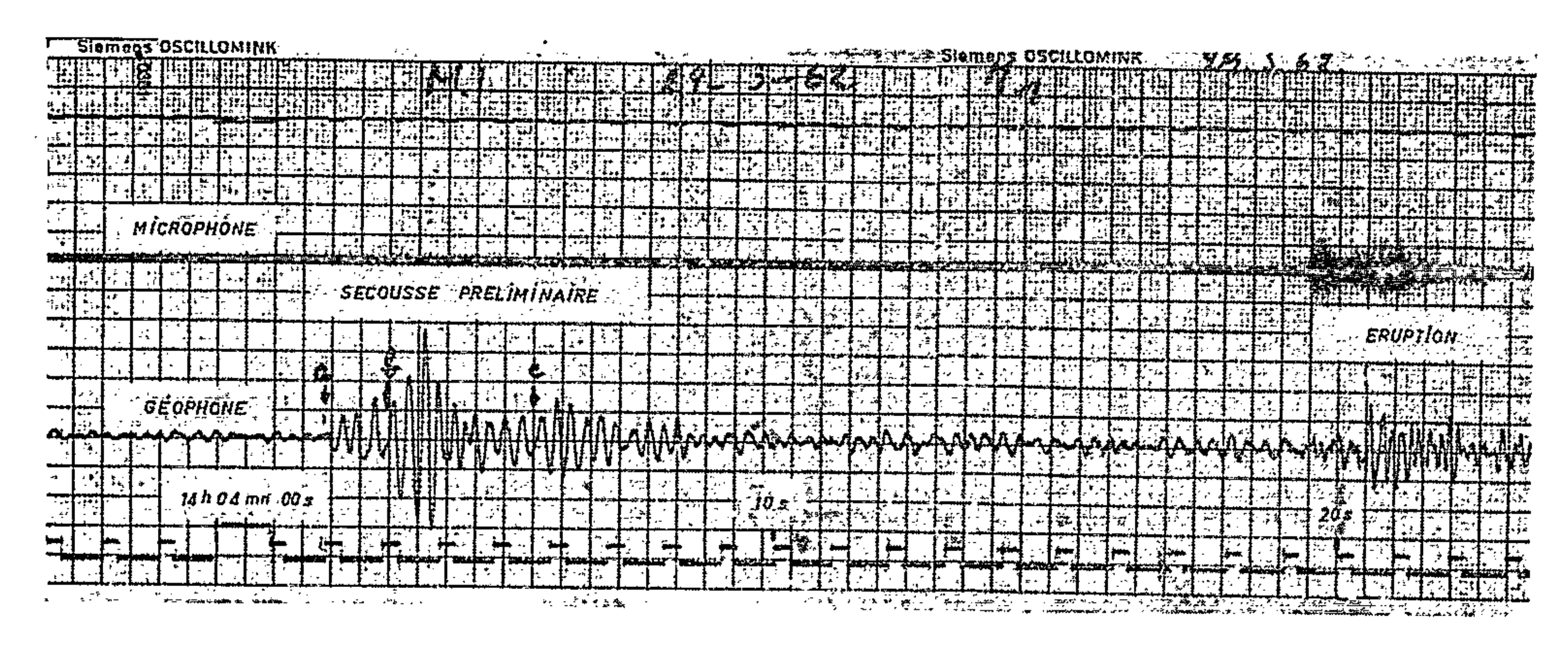


Fig. 1. — Enregistrement du séismographe et du microphone le 29 mars 1962 : 14 h 04 mn 02 s : vibration prémonitoire; 14 h 04 mn 19 s : manifestation éruptive.

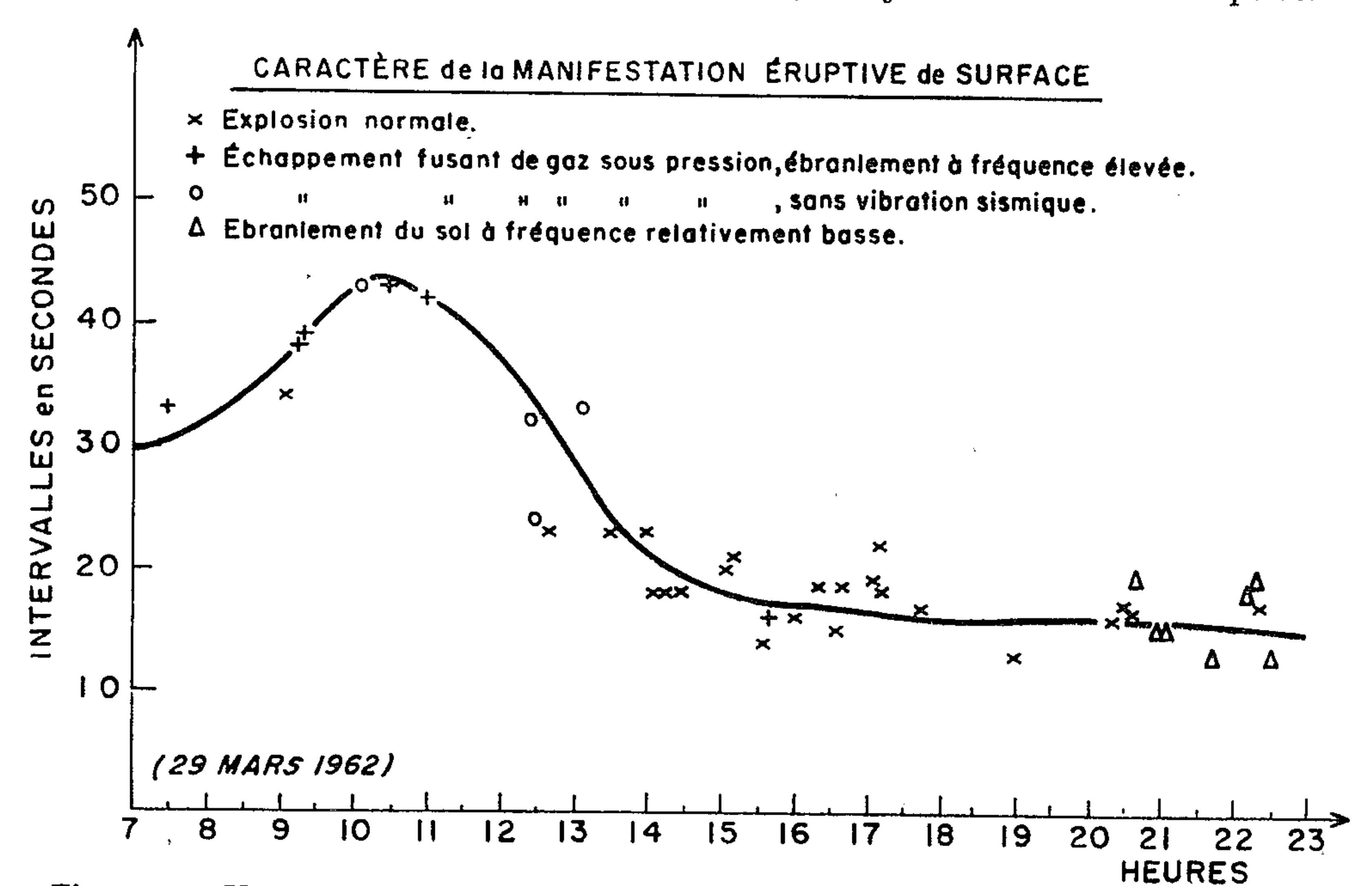


Fig. 2. — Variation de l'intervalle de temps entre la vibration prémonitoire et les divers types de manifestations éruptives.

Outre le fait que ni explosion, ni échappement de gaz, ni bruit d'aucune sorte, n'accompagnent cette secousse, sa remarquable régularité exempte d'interférences extérieures, ainsi que l'identité tout aussi remarquable des dizaines d'enregistrements obtenus, suggèrent d'une part que l'origine et le mécanisme de ce choc, de même que le parcours de ses ondes élastiques, ont été constants et, de l'autre, que son origine est *non superficielle*.

2° Sauf dans 7 % des cas, où ce premier séisme caractéristique n'a été suivi d'aucune manifestation décelable, une deuxième inscription survient

au terme d'un « temps mort » de 15 à 40 s, qui enregistre : soit une explosion « normale » (53 % des cas), soit un échappement fusant de gaz, accompagné ou non d'une vibration sismique de fréquence relativement élevée (22 %), soit enfin d'un ébranlement du sol caractérisé par une fréquence 3 à 4 fois plus basse (18 %) pour lequel les circonstances atmosphériques n'ont pas permis d'observer les éventuelles manifestations éruptives concomitantes.

La figure 2 met en évidence l'évolution, dans l'espace de 15 h où ce type de séisme a été enregistré, de l'intervalle entre l'impulsion de la première secousse et la manifestation éruptive de surface qui lui succède. Cet intervalle varie de façon systématique en fonction du temps, et l'on peut par conséquent le considérer comme lié à la position du magma dans la cheminée éruptive. On remarquera en outre que les types de cette manifestation de surface (explosion, échappement gazeux, secousse à haute ou basse fréquence) se groupent sélectivement dans le temps.

Les données expérimentales obtenues au cours de cette première mission ne permettent pas de donner de ce phénomène d'interprétation qui ne soit abusivement hypothétique. Mais le fait que des manifestations stromboliennes typiques soient dans certains cas précédées par un séisme annonciateur est volcanologiquement intéressant. Nous ne connaissons pas de description d'un phénomène semblable. Il sera nécessaire d'en poursuivre l'étude sur les volcans à caractère strombolien, afin de déterminer les hypocentres et d'expliquer le mécanisme de ce choc prémonitoire. Il serait intéressant également de rechercher l'homologue éventuel de ce phénomène annonciateur sur les volcans à laves acides et viscosité ainsi qu'explosivité élevées, où l'intervalle pourrait être notablement plus long.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(*Institut de Physique du Globe, Strasbourg*
et *Centre National de Volcanologie, Belgique.*)

AÉRONOMIE. — *Mesure de la température de l'ionosphère à partir du spectre de rotation de la molécule* AlO. Note (*) de MM. **Bernard-Authier**, **Jacques-Émile Blamont** et **Guy Carpentier**, présentée par M. André Danjon.

Nous avons démontré en 1960 qu'une explosion à 150 km d'altitude crée un nuage visible au crépuscule et que la lumière émise par le nuage est due à la résonance optique de la molécule AlO excitée par la lumière solaire [1]. Nous avons répété notre expérience de 1960 au moyen d'une fusée *Véronique* tirée le 24 mai 1962 à 20 h 40 m locales (angle de dépression solaire : 9°) à Hammaguir (Algérie) et portant une charge de 58 kg d'exogène tolite. L'explosion a eu lieu à l'altitude de 170 km à $H_0 = 20$ h 43 m 32 s et a créé un nuage visible pendant 20 m. Au moyen de notre spectrographe REOSC à réseau ($f/2, 3$), trois spectres ont été obtenus de 4 500 à 5 250 Å avec les temps de pose suivants (film 103 *a* D).

Début de pose.	Fin de pose.
H_0	$H_0 +$ 1 m 30 s
$H_0 +$ 2 m 30 s	$H_0 +$ 4 m 30 s
$H_0 +$ 5 m 30 s	$H_0 +$ 20 m

Ces trois spectres, étalonnés photométriquement avec un coin Barbier-Soleillet, et repérés en longueur d'onde, permettent d'étudier la structure de rotation de la branche 0-0 de la transition $X^2\Sigma^+-A^2\Sigma^+$ de AlO entre 4 840 et 4 865 Å, excitée par le Soleil.

Supposant que le nuage est presque immédiatement en équilibre thermique avec l'atmosphère environnante et que la population N_J de chacun des niveaux de rotation J obéit à la loi de Boltzman :

$$N_J \propto (2J+1)\, e^{-\frac{B_e J(J+1)hc}{KT}}, \qquad B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I},$$

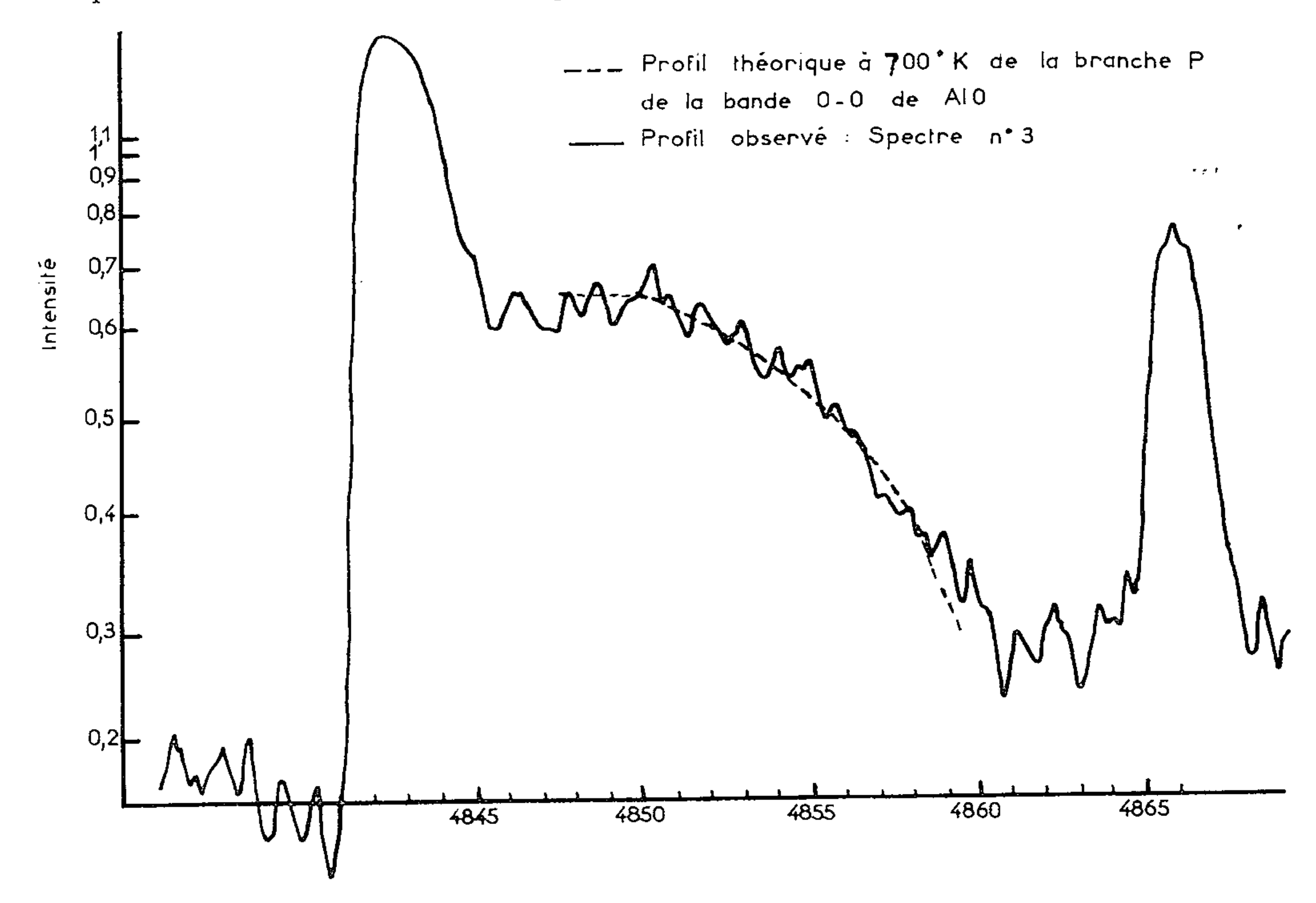
où I est le moment d'inertie de la molécule, on peut calculer la température T de l'atmosphère.

Nous avons adopté pour B_e la valeur 0,64148 [2] correspondant à l'état fondamental, supposant que la durée de vie de l'état excité est très courte.

Puisque nous étudions une transition Σ-Σ, seules apparaissent les branches P et R, et nous utilisons la branche P. Le retour de la branche R n'est pas gênant car les seules raies R_J se superposant à la branche P sont celles d'indice $J \geq 37$ dont l'intensité est faible à basse température; nous en avons tenu compte.

La résolution du spectrographe ne dépasse pas dans le domaine étudié 1,5 Å alors que la distance de séparation des raies varie de 0,3 à 0,8 Å. Nous avons donc utilisé la méthode suivante :

En prenant pour chaque raie le nombre d'onde donné par Pomeroy ([3]), avec les hypothèses précédentes, nous calculons *a priori* pour les différents niveaux de rotation J, le logarithme de la population N (J). Cette courbe est corrigée en additionnant à log N (J) le logarithme de l'intensité solaire excitatrice correspondante, donnée par l'*Atlas* d'Utrecht, ce qui nous donne une population « vraie » n (J). Chaque raie est alors assimilée à un triangle de hauteur l'ordonnée n (J) et de base 3 Å (ce qui correspond au pouvoir séparateur de 1,5 Å) en accord avec la fonction d'appareil obtenue à partir du spectre de référence de l'argon présent sur le même film. L'intensité I



en chaque point est calculée par intégration des contributions de chacune des raies tous les 0,6 Å, d'où une courbe log I = $f(\lambda)$. Un faisceau de ces courbes a été calculé pour les températures de 300, 400, 500, 600, 700 et 800°K. Quant à l'effet de la branche R_1, comme les probabilités de transition $\Delta J = \pm 1$ sont égales, deux raies de même J des branches P et R ont la même intensité (à corriger par l'intensité solaire excitatrice); nous procédons alors comme pour la branche P et ajoutons les contributions des deux branches. Le retour de la branche R se fait sentir au-dessus de 600°K.

Pour tenir compte de la réponse de la plaque photographique, nous faisons coïncider le maximum du spectre reconstitué avec le maximum du spectre réel et multiplions chacun des points du spectre reconstitué par le coefficient de pente de la plaque mesuré à partir de l'étalonnage photométrique. La figure représente un spectre réel et un spectre reconstitué correspondant à 700°K.

$$T = 730^\circ K \pm 100^\circ K$$

Nous obtenons alors pour les trois spectres la même température :
qui correspond à la température de l'atmosphère à 170 km d'altitude.

La précision de la méthode peut être portée à $\pm$ 10° K avec un spectrographe séparant 0,3 A° à 4 850 Å.

Une valeur voisine de la température a été déterminée au moyen d'un nuage de potassium créé en même temps que l'explosion. D'autre part, la température de vibration de AlO peut être déterminée avec les mêmes nuages. La comparaison des résultats obtenus avec les trois méthodes sera publiée quand le dépouillement des données le permettra.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) J. Blamont, J. Hiéblot et E. Selzer, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3317.

(2) G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Co, 1950, p. 504.

(3) W. C. Pomeroy, *Phys. Rev.*, 29, 1927, p. 59.

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Sur un nouveau type de microplanctonte cénobial fossile du Gothlandien de Libye,* Deflandrastrum *nov. gen.* Note (*) de M. **André Combaz**, présentée par M. Jean Piveteau.

Deflandrastrum n. g. est le premier microplanctonte fossile cénobial quadricellulaire paléozoïque dont la morphologie, analogue à celle des *Pediastrum* actuels, permet d'affirmer la nature algale. Trois espèces, *D. millepiedi* n. sp., *D. colonnae* n. sp. et *D. authierae* n. sp. ont été déjà distinguées (*Chlorophyceae-Chlorococcales*).

Parmi les nombreux microorganismes fossiles déjà connus au Paléozoïque ancien, aucune forme cénobiale n'a été signalée jusqu'ici.

Depuis plus d'un an, nous avons pu observer un type nouveau de microplanctonte cénobial dans les argiles silteuses très riches en microfossiles divers (Chitinozoaires, Hystrichosphères, Spores, etc.) du Gothlandien de Djeffara (Libye). Plusieurs forages distants parfois de plus de 100 km nous ont fourni, toujours dans les mêmes niveaux, un nombre appréciable de ces organismes pour lesquels nous créons un genre nouveau dont voici la diagnose :

Deflandrastrum nov. gen. — Cénobe composé de quatre cellules triangulaires allongées, situées dans le même plan, réunies par leurs bases et délimitant un méat central sensiblement circulaire ou quadrangulaire arrondi; sommet des cellules s'étrécissant en une corne souvent très allongée, filiforme, flexueuse, fréquemment brisée. Générotype : *Deflandrastrum millepiedi* n. sp.

L'envergure des cénobes, sans les cornes, varie entre 70 et 120 μ. Les cellules mesurent : base, 20 à 35 μ; hauteur, 35 à 60 μ; cornes, 20 à 190 μ. Suivant les espèces, le méat central oscille entre 25 et 45 μ. A la jonction des cellules, les sommets adjacents sont plus ou moins arrondis ou tronqués; ils peuvent s'étirer en prolongements digitiformes, la cellule tendant alors à prendre l'aspect d'une étoile à trois branches (*fig.* 6); mais un cénobe peut comporter des cellules diversement évoluées dans ce sens.

Lorsque le cénobe est vide, il apparaît constitué d'une membrane pelliculaire souvent très fine, se continuant dans les cornes; une différenciation, sorte d'épaississement (ou changement de structure) peut apparaître à la soudure entre les cellules (*fig.* 1). La conservation des cellules elles-mêmes se traduit par la persistance d'une membrane plus épaisse (jusqu'à 0,3 μ), fermée du côté de la corne comme aux angles basaux, avec un remplissage granuleux ou un peu filamenteux, brunâtre, comportant des éléments parfois fort réfringents, mais toujours isotropes en L. P. Certains aspects (rétraction régulière, constitution de sphérules) évoquent vraiment une sorte d'enkystement. Nous n'avons pas rencontré de kystes typiques (ou Spores résistantes) ayant une membrane propre, et de forme différente. D'autres aspects ont aussi été notés, qui feront l'objet de nouvelles recherches et de développements ultérieurs.

Jusqu'à présent, les *Deflandrastrum* sont peu abondants (nous en avons repéré cependant plusieurs dizaines) et ils semblent avoir une extension verticale très limitée.

Nous pensons pouvoir déjà distinguer au moins trois espèces :

Deflandrastrum millepiedi n. sp. (*fig.* 1). — Cellules triangulaires (32-24 μ) à sommets latéraux très élargis, soudés aux voisins par un net épaississement brun; cornes assez courtes (40 μ maximum), fines (1-2 μ) et flexueuses.

Deflandrastrum colonnae n. sp. (*fig.* 3, 5, 6 et 7). — Cellules triangulaires étirées (20-50 μ) avec cornes subcylindriques (diamètre : 2-3 μ) assez longues (plus de 40 μ); méat central de 25 à 40 μ de diamètre. Espèce la plus fréquente.

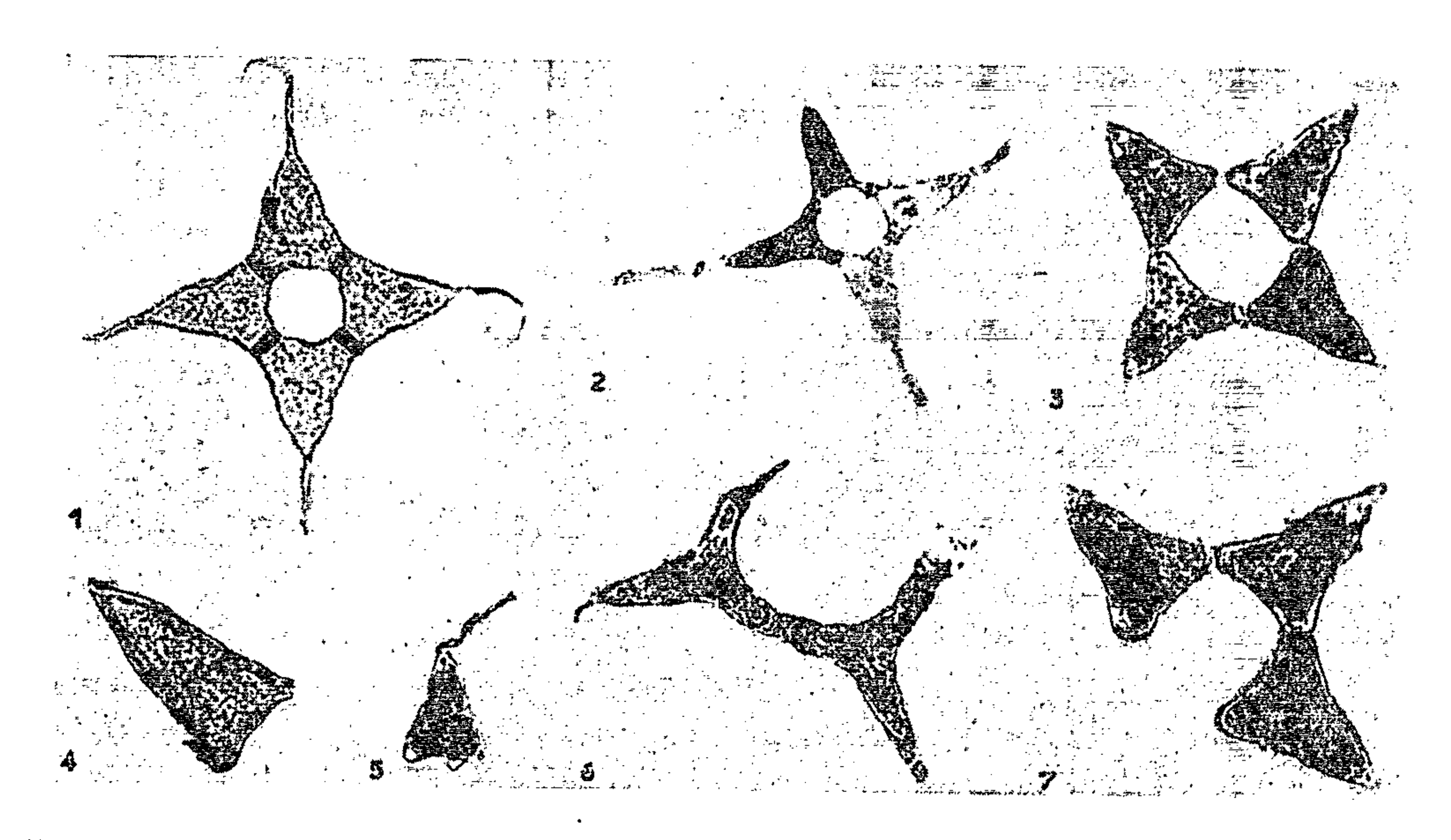


Fig. 1 à 7. — 1, *Deflandrastrum millepiedi* n. sp.; 2 et 4, *Deflandrastrum authierae* n. sp.; 3, 5, 6 et 7, *Deflandrastrum colonnae* n. sp. Gothlandien, Djeffara, Libye. (G × 375, sauf figure 2 : × 187.)

Deflandrastrum authierae n. sp. (*fig.* 2 et 4). — Cellules très étirées (20-60 μ) passant progressivement à une très longue corne (jusqu'à 190 μ).

Les cellules isolées (*fig.* 4 et 5) ne sont pas rares : elles peuvent être prises pour des *Veryhachium* Dff., genre qui se classe aujourd'hui dans les acritarches [1], groupe *incertae sedis*.

Deflandrastrum nov. gen. revêt une importance toute particulière : sa forme cénobiale affirme sa nature algale. La parenté morphologique avec le genre *Pediastrum* Meyen est flagrante [2]. Des cénobes de *Pediastrum* à quatre cellules sont connus (*P. tetras*, *P. boryanum* var. *cruciatum*) et les cellules de *P. simplex* ont la même forme que celles des *Deflandrastrum* (longue corne en moins).

Le genre *Pediastrum*, Chlorophycée essentiellement dulcaquicole aujourd'hui (et inconnu dans le plancton océanique) a été récemment rencontré

dans des sédiments marins d'âge crétacé ([3]). Aussi, tout en reconnaissant la possibilité d'une pure convergence morphologique, l'hypothèse *d'une parenté réelle* entre *Deflandrastrum* et *Pediastrum* nous paraît extrêmement vraisemblable et nous proposons de classer le nouveau genre dans les Chlorococcales.

L'existence, au Gothlandien, de Chlorophycées inférieures uni- ou pluricellulaires est, pour nous, démontrée et l'on peut espérer que la découverte de types morphologiques évocateurs, tels que *Deflandrastrum*, nous éclairera bientôt sur les affinités de certains de ces microplanctontes paléozoïques encore énigmatiques.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

([1]) Anciennes Hystrichosphères : mot créé par W. R. EVITT, cité in G. DEFLANDRE, *Pollen et Spores*, 4, n° 1, 1962, p. 187.

([2]) Elle l'est moins, quoique pensable, avec le genre *Tetrastrum* Chodat dont les cénobes à quatre cellules sont beaucoup plus petits.

([3]) *Sec.* W. R. EVITT, inéd. *in litt.* à G. DEFLANDRE, 5 décembre 1961.

(*Laboratoire de Groupe de la Compagnie Française des Pétroles, Bordeaux* et *Laboratoire de Micropaléontologie de l'École Pratique des Hautes Études, Paris.*)

MYCOLOGIE. — *Modification extra-chromosomique et âge du thalle chez le* Pestalozzia annulata. Note (*) de M. **Jean Chevaugeon**, présentée par M. Roger Heim.

Le mycélium de morphologie normale ne peut se modifier qu'une fois passé un stade juvénile. La probabilité de la variation est alors apparemment constante pendant une période de temps limitée. Au-delà, elle devient nulle.

L'apparition brusque de secteurs modifiés ([1]), ras et roussâtres, au sein du mycélium normal, blanc, marqué de zones concentriques alternativement minces et épaisses, semble être aléatoire et, comme dans le cas d'une mutation génique, la fréquence de cette variation extra-chromosomique paraît pouvoir être mesurée. Le nombre moyen des secteurs formés par un thalle normal, né de spores ou d'articles mycéliens isolés ([2]), dans les conditions de culture habituelles (boîtes de Pétri de 100 mm de diamètre; milieu gélosé, malté à 2 %; température constante) est en effet une caractéristique de chaque génotype.

Ceci n'implique pas nécessairement que la modification soit livrée totalement au hasard : les secteurs ne se forment qu'à la périphérie des cultures, un peu en arrière de la frange où sont réunis les sommets des filaments en cours d'allongement. Seule, par conséquent, une plage mycélienne annulaire, jeune, est susceptible de changer de phénotype. Mais, au cours de la croissance, le nombre des variations ne croît pas proportionnellement à l'augmentation des dimensions de cette plage.

Plusieurs milliers de cultures issues de conidies *sauvages* ont été observées dans les conditions expérimentales définies plus haut. Aucune température ne permet à la variation d'apparaître avant la fin du second jour. Les points d'origine des secteurs sont, par contre, particulièrement nombreux pendant une période dont la durée varie avec la température, de trois jours (26°C) à neuf jours (15°C). Ils sont ensuite rares ou absents.

La diminution du taux de variation, au-delà d'un certain temps de croissance, pourrait résulter d'une altération du milieu par le Champignon, altération qui deviendrait plus profonde à mesure que le substrat s'épuise en éléments nutritifs ou s'enrichit en substances de déchet. Mais dans des boîtes de Pétri de diamètre double, les secteurs demeurent inégalement répartis à la surface des thalles et ils apparaissent toujours en plus grand nombre dans la même région que précédemment.

La raréfaction des secteurs pourrait avoir une autre origine. A la suite des premières variations, les surfaces modifiées augmentent rapidement, par contagion. Le nombre des filaments normaux susceptibles de se modifier spontanément peut donc diminuer. Effectivement, au voisinage de 26°C, l'envahissement de la totalité de la circonférence des thalles interdit plus

ou moins tôt la formation de nouveaux secteurs. Mais l'abaissement de la température entraîne une telle diminution du nombre moyen des modifications subies par un thalle qu'à 15°C beaucoup de cultures ne forment pas de secteurs. La réduction des surfaces modifiables ne peut donc pas expliquer leur rareté, une fois dépassée la période pendant laquelle leur fréquence est élevée.

Si l'on traduit graphiquement (*fig.* 1) la relation entre les pourcentages de thalles non modifiés, exprimés sous la forme de leur logarithme, et leur âge, dont le rayon des cultures rend compte, les courbes établies pour chacune des températures débutent toutes par un palier et se poursuivent toutes par un segment de droite oblique; elles s'achèvent par un nouveau palier lorsque la contagion ne vient pas le masquer.

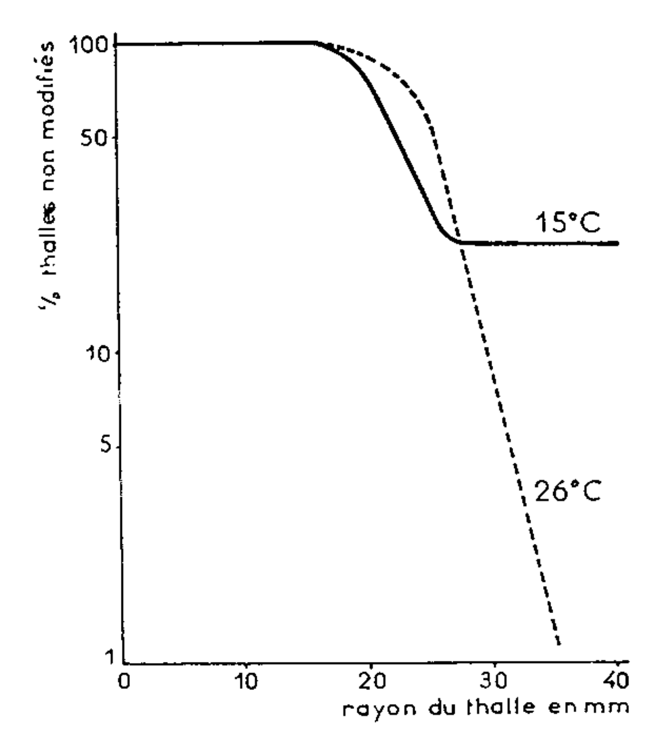


Fig. 1. — Courbes semi-logarithmiques de fréquence de la modification en fonction du temps de croissance.

La localisation de la modification dans une région privilégiée des thalles pourrait encore être la conséquence du mode de croissance rythmé. Mais la zone de plus grande fréquence des variations n'est confondue avec le front des vagues de croissance, où le mycélium est très dense, que dans le cas particulier des cultures soumises à la température de 26°C. Les températures plus basses ont toutes pour effet de retarder l'apparition des secteurs au-delà du premier front; leur origine se situe alors le plus fréquemment dans une région où la densité du mycélium est faible (*fig.* 2).

Les points d'origine des secteurs ne sont donc pas distribués au hasard et la probabilité de leur apparition n'est pas constante. Nulle au début de la croissance d'un thalle obtenu par semis de conidies, elle devient brusquement forte puis elle décroît et redevient nulle. Tout porte donc à croire que non seulement l'âge des articles mycéliens mais aussi l'âge du thalle dont ils font partie jouent un rôle dans le déterminisme de la variation.

La forme particulière des courbes semi-logarithmiques de fréquence de la variation soulève plusieurs questions. A 26°C, température voisine de l'optimum pour la croissance et la modification, la première variation n'est

visible qu'après 40 h de culture et aucun thalle n'acquiert l'ensemble de ses secteurs en moins de 68 h. Le grand nombre des observations contraint de considérer ces délais comme irréductibles. Doit-on en conclure que la modification n'intervient pas dans les jeunes cultures ou qu'elle n'entraîne pas un changement du phénotype avant la fin d'une période d'incubation? L'oblicité du segment qui fait suite au premier palier est fonction de la dispersion des délais d'apparition des secteurs et sa longueur est proportionnelle au temps pendant lequel des variations interviennent. La durée de cette période, pendant laquelle le taux de variation semble constant,

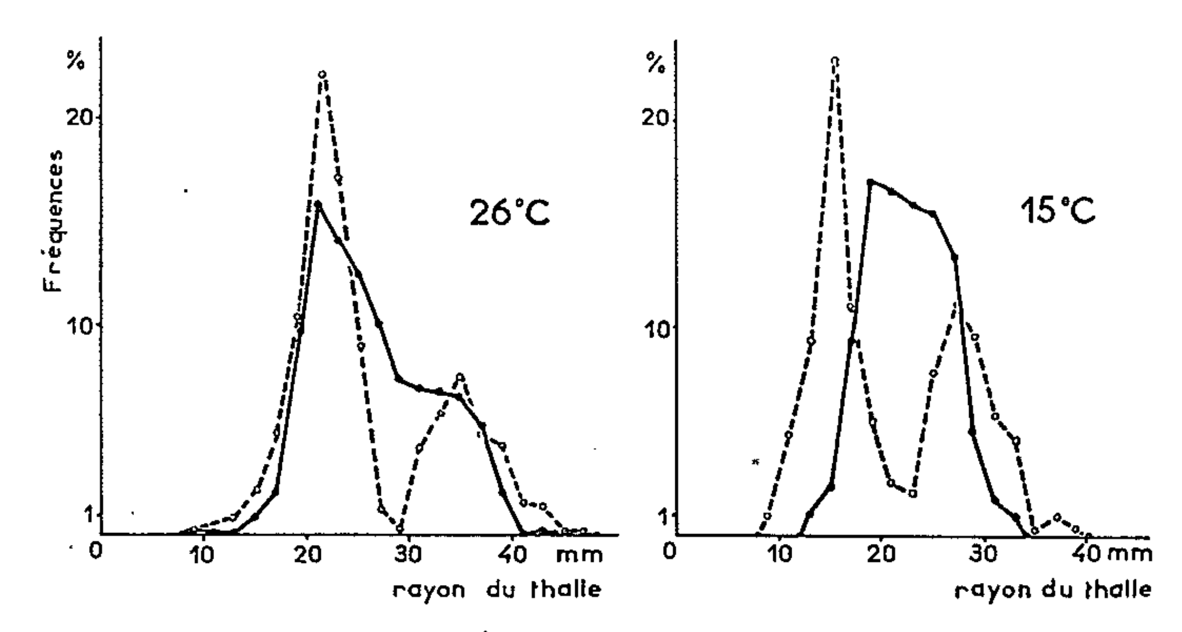


Fig. 2. — Distribution des points d'origine des secteurs modifiés (traits pleins) et des fronts de croissance (tirets) à 15 et 26°C.

n'est pas indéfinie. L'établissement du second palier, qui marque l'absence de toute variation, correspond-il à un changement d'état du mycélium se traduisant par la stabilisation de la morphologie normale du thalle?

La réponse à ces questions ne pourra être apportée que par de nouvelles expériences mais il est dès maintenant bien établi que le thalle du *P. annulata* constitue un organisme véritable. En effet, la probabilité de se modifier, que possède un article, dépend à la fois de son âge propre et de l'âge du thalle auquel il participe. Lorsque cet article est séparé du thalle, il conduit toujours, comme une spore, à un mycélium de morphologie normale mais incapable de se modifier avant la fin d'une période juvénile.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) J. CHEVAUGEON et C. LEFORT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2247.

(2) J. CHEVAUGEON et S. DIGBEU, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3043.

(*Faculté des Sciences d'Orsay, Institut de Biologie expérimentale, Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S.*)

ALGOLOGIE. — *Sur la reproduction de l'*Anadyomene stellata (*Wulf.*) *Ag. de la Méditerranée.* Note (*) de M. **Sigurdur Jónsson**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans la Méditerranée, il existe chez cette espèce une reproduction directe par *zoospores quadriflagellées*. Cette reproduction, s'opérant au cours de la saison chaude, est inhibée par les températures inférieures.

Très caractéristique, d'une extrême élégance, cette Algue verte (Siphonocladale) des mers chaudes a été signalée en divers endroits de la côte d'Azur. Notre matériel provient du Dramont, dans l'Estérel, où l'*Anadyomene* se rencontre à fleur d'eau, sur le fond rocheux des petites calanques, bien exposé au soleil, mais à l'abri de la variation de salinité et des battements des vagues.

Les seules observations relatives à la reproduction de l'*A. stellata* dans la Méditerranée sont dues à Derbès et Solier (1) qui ont observé des éléments reproducteurs mobiles, mais sans avoir pu constater aucun flagelle. Le problème de la reproduction, dans cette région, se posait donc intégralement. Un séjour à la Station zoologique de Villefranche-sur-Mer a permis de combler partiellement cette lacune.

Le matériel, stérile, fut réparti en deux lots et soumis au cycle nycthéméral normal de la région; l'un fut placé, au laboratoire, à la température ambiante (25°C), l'autre dans une chambre refroidie (15°C). L'eau de mer fut changée tous les deux jours. Le 29 août, à midi, une dizaine de jours après la récolte, les thalles placés à environ 25° ont été trouvés fertiles, le deuxième lot, à 15° étant encore stérile et l'étant demeuré par la suite (photos I et II).

Dans le thalle fertile, les zoïdocystes se localisent dans la moitié supérieure et dans la partie marginale. Ce sont surtout les petits articles rayonnants qui deviennent fertiles, parfois aussi les gros articles claviformes. Les zoïdes, nombreux dans chaque zoïdocyste, sortent par un pore à peu près circulaire, résultant d'une papille gélifiée, formée au milieu des petits articles, latéralement dans la partie supérieure des gros articles. Souvent une bonne partie des zoïdes est retenue dans le zoïdocyste; leur agitation peut alors se prolonger pendant plusieurs heures. En goutte pendante, les zoïdes issus d'un fragment de lame isolée manifestent un phototactisme positif. Leur nage est irrégulière, le plus souvent en un mouvement giratoire dextre. Ils peuvent aussi nager à reculons. Sans jamais montrer aucun indice de copulation, les éléments mobiles, même issus de thalles différents, finissent par se fixer au substrat par leur partie antérieure flagellifère, pour ensuite perdre leurs flagelles. Cependant il arrive que des zoïdes libérés soient accolés deux par deux dans leur région postérieure, ce qui donne l'impression d'une copulation. L'observation attentive

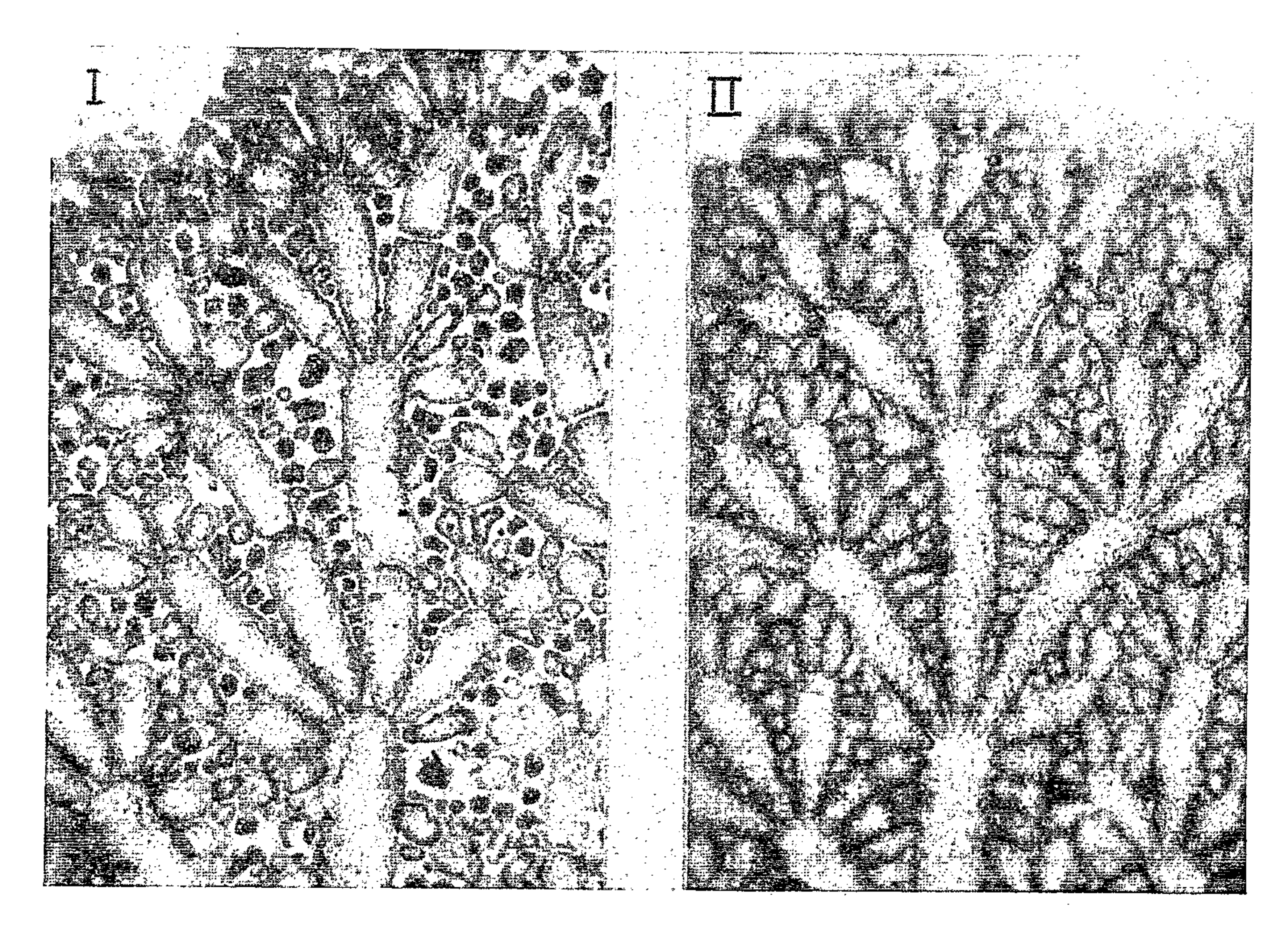
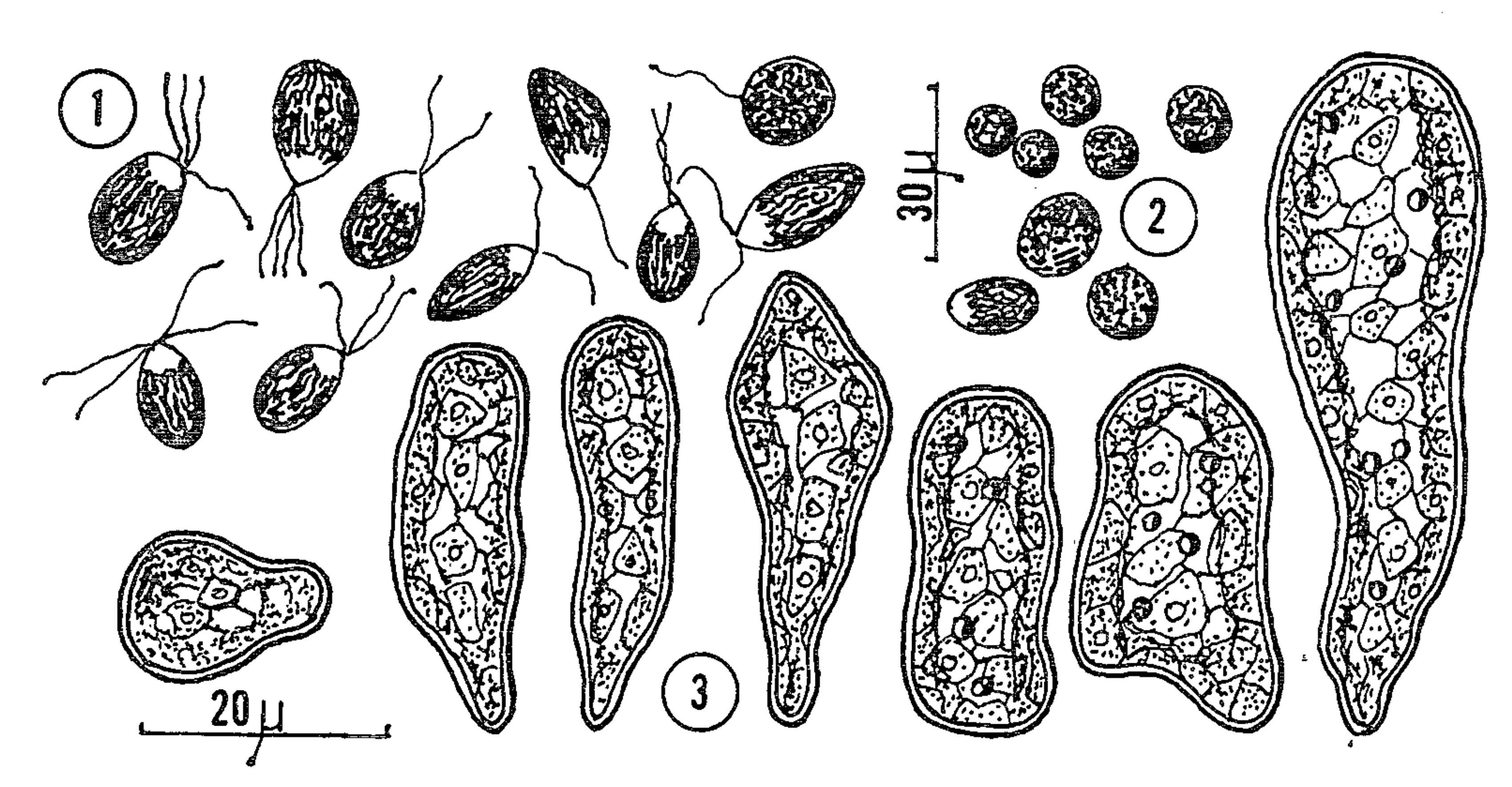


Photo I. — Portion d'un thalle maintenu à 25°C et devenu fertile; noter la répartition des sporocystes.

Photo II. — Portion d'un thalle, conservé à 15°C et demeuré stérile.



Anadyomene stellata.

Fig. 1. — Zoospores au cours de leur nage.

Fig. 2. — Zoospores fixées au substrat (âge : 3 jours).

Fig. 3. — Quelques stades de développement des zoospores (âge : 1 mois).

Anadyomene stellata (G × 57).

permet, néanmoins, de s'assurer qu'il n'en est rien; car après un tiraillement antagoniste prolongé, ces éléments arrivent souvent à se séparer, pour nager chacun de son côté. D'aspect fusiforme, les zoïdes sont d'une taille relativement grande, mais variable : 20 à 28 μ de long, 10 à 15 μ de large. Chaque zoïde possède un plaste épais, rubané et apparemment morcelé. Le stigma latéral est difficilement décelable. La région antérieure, dépourvue de papille flagellifère marquée, est occupée par une couronne incolore au sommet de laquelle s'insèrent les flagelles. Après fixation de zoïdes mobiles (OsO_4 à 2 %), on constate un nombre variable de flagelles : 3,2 ou 1 (*fig.* 1). Ces variations s'observent dans un lot d'émission provenant *simultanément* d'un *même* thalle. Il est donc sûr qu'il s'agit toujours de *zoospores* initialement *quadriflagellées* et dont certaines peuvent perdre un ou plusieurs flagelles au cours de leur nage. Ce nombre variable de flagelles expliquerait l'irrégularité de la nage.

Après fixation au substrat, ces zoospores s'arrondissent en diminuant de volume (*fig.* 2). Leur germination qui s'ensuit est marquée par l'accroissement de leur volume. Le stigma persiste plusieurs jours et devient parfois plus apparent que dans le zoïde; il est nettement formé de deux chapelets parallèles. Les spores retenues dans leurs cystes, peuvent également germer sur place. Le développement ultérieur est lent et la vitesse de croissance variable dans un même lot de culture. Après un mois, les germinations se présentent sous la forme de masses cellulaires non cloisonnées, piriformes, souvent irrégulières (*fig.* 3). Rien ne laisse penser que ces cellules n'évoluent pas vers de nouveaux thalles.

*Ces études ont ainsi permis d'établir chez l'*Anadyomene stellata *de la Méditerranée la reproduction directe par zoospores quadriflagellées.* De ce point de vue l'espèce méditerranéenne offre le même mode de reproduction que l'*Anadyomene* de l'océan Indien où l'on a, de plus, signalé des copulations entre gamètes, issus de thalles différents, mais d'aspect semblable, ce qui permet, d'autre part, d'admettre l'alternance de générations isomorphes avec diécie chez cette espèce ([2]). En outre, dans les thalles étudiés, dont le nombre n'est pas précisé, l'émission des zoospores et des gamètes semble s'effectuer *simultanément*, ce qui indiquerait l'absence de l'alternance saisonnière de générations dans cette région. Par contre, notre matériel, composé d'une vingtaine de thalles n'a livré *que des zoospores*. L'absence de gamètes pose donc le problème de la reproduction sexuée chez l'*Anadyomene* dans la Méditerranée.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

([1]) DERBES et SOLIER, *Ann. Sc. Nat., Bot.*, 14, 1850, p. 261-282.

([2]) IYENGAR et RAMANATHAN, *J. Ind. Bot. Soc.*, 19, 1940, p. 175-176.

(*Station zoologique de Villefranche-sur-Mer et Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le dosage des chlorophylles élaborées par une souche de tissu cambial de Carotte.* Note (*) de M. **Jacques Naef**, présentée par M. Roger Gautheret.

On sait que les souches de tissu cambial de Carotte exposées à la lumière produisent de la chlorophylle ([1]). Pour en connaître les proportions, dans des conditions d'expérience décrites précédemment, il était nécessaire d'en faire le dosage.

Des tissus provenant d'une souche ont été cultivés sur un milieu gélosé à 1 % constitué par de la solution de Knop diluée de moitié, additionnée de 2 % de glucose, d'acide indolylacétique (10^{-8}), de vitamine B_1 (10^{-6}) et d'une solution d'oligoéléments. Les explantats étaient placés dans une chambre climatisée à 23°C, devant des tubes fluorescents Philips 40 W (TL, standard 55), type « lumière du jour » 6 500°K, donnant un éclairement d'environ 1000 lx à 20 cm. La durée quotidienne d'éclairement était de 14 h.

Pour chaque extrait, 5-6 g de tissus frais étaient utilisés. L'extraction a été faite selon la méthode de Comar et Zscheile ([2]), par l'acétone après broyage dans un mortier en présence de quelques millilitres d'acétone et d'un peu de carbonate de calcium dans du sable de quartz. Après filtration, les pigments étaient ensuite repris dans une ampoule à décanter, dans de l'éther de pétrole lavé à l'eau, puis séché sur du sulfate de sodium; leur dosage était fait au spectrophotomètre « Beckman modèle DU », à 6 425 et 6 600 Å. L'extrait était ensuite gardé pour le dosage des caroténoïdes qui feront l'objet d'une autre étude.

Tableau I.

Quantité de chlorophylle exprimée en milligrammes pour 100 g *de poids frais, extraite de la souche de tissu cambial de Carotte à partir d'une même série d'explantats.*

	Age de la colonie.		
	47 jours.	91 jours.	97 jours.
Chlorophylle *a*............	1,957	1,597	1,439
» *b*............	0,966	0,627	0,703
Rapport $\frac{\text{chy } a}{\text{chy } b}$............	2,025	2,546	2,046

Plusieurs extraits ont été faits; certains entre autres à partir de colonies âgées de 47, 91 et 97 jours, provenant de la même série d'explantats (tableau I). D'autres extraits ont été recueillis à partir de colonies âgées de 97 jours ou même 101 jours.

Bien que présentant des différences assez sensibles d'une prise d'essai à l'autre (tableau I), les résultats des dosages sont concordants et montrent

que les tissus élaborent de la chlorophylle en quantité assez appréciable. Généralement la quantité de chlorophylle *b* est importante par rapport à la chlorophylle *a*.

Une relation avec les données classiques sur les tissus chlorophylliens n'a pas été envisagée en raison des caractères particuliers conférés aux tissus de la racine de carotte lorsqu'ils sont cultivés *in vitro*.

D'autre part, lorsque les extractions sont faites à partir d'une même série d'explantats, il semble (tableau I), que les tissus les plus jeunes renferment plus de chlorophylle que les tissus âgés. Ceci confirme ce qu'on savait déjà sur la relation qui existe entre la production de chlorophylle et la prolifération ([1]). Nous avons montré ([2]) que la lumière agit en stimulant la croissance des tissus de Carotte. Le résultat des dosages des chlorophylles de ces mêmes tissus cultivés dans des conditions analogues suggère qu'une forte lumière leur permet de synthétiser suffisamment de chlorophylle pour que cette dernière puisse intervenir dans le métabolisme glucidique. Cette caractéristique de la souche de tissu cambial de Carotte permet de supposer que la présence de chlorophylle peut favoriser la croissance. Cependant, une stimulation physiologique rendue ainsi possible ne libère pas les tissus de leur carbohétérotrophie ainsi que l'indiquent nos travaux actuellement en cours sur les échanges gazeux de la souche tissulaire considérée. Et, d'autre part, il n'en reste pas moins vrai que la lumière, exerce également une action directe sur la prolifération des colonies action qui est indépendante de la fonction chlorophyllienne.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

([1]) GAUTHERET, *La culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1959.

([2]) J. NAEF, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1706.

([3]) COMAR et ZSCHEILE, *Plant. phys.*, 17, 1942, p. 198.

(*Institut de Botanique générale, Université de Genève.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modification de l'évolution des acides organiques dans le tubercule de Pomme de terre sous l'effet de traitements par des substances chimiques agissant comme inhibiteurs de germination.* Note (*) de M. **Eugène Jolivet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Sous l'influence de produits empêchant la croissance des germes, on observe, d'une part, un ralentissement dans les variations des acides citrique, malique et succinique, et, d'autre part, une augmentation nette de la teneur en acide fumarique du tubercule. Lorsque les inhibiteurs n'exercent plus leur action et que les tubercules germent, l'évolution de ces acides devient normale.

Expérience A. — *Le* 22 *octobre* 1958. — Traitement des tubercules, variété Bintje, en repos végétatif, par un produit contenant 3 % d'isopropylphénylcarbamate (IPPC), à la dose de 35 g pour 50 kg de tubercules.

Du 22 *octobre* 1958 *au* 5 *mars* 1959. — Conservation des tubercules traités et non traités à l'obscurité à 10-14°C. A la fin de cette période, les tubercules traités n'ont pas germé tandis que les témoins ont de longs germes. Ces germes sont enlevés.

Du 5 *mars au* 5 *juin* 1959. — Exposition des tubercules à la lumière à 12-16°C. Le 5 juin, ils sont tous germés. Ils sont alors plantés en pots sur Vermiculite humide et gardés à l'obscurité à 12-15°C, dans le but de favoriser la tubérisation des germes qui a lieu le 17 juin 1959.

Des prélèvements pour dosage des acides organiques sont effectués aux différentes dates indiquées ci-dessus. Quant aux nouveaux tubercules formés sur les germes, ils sont prélevés le 23 juillet 1959.

Expérience B. — *Le* 5 *décembre* 1958. — Traitement de tubercules, variété Bintje, dont le repos végétatif est terminé, par trois produits contenant 3 % de substances chimiques de nature différente, connues pour leur action inhibitrice sur la germination : isopropylphénylcarbamate (IPPC), alkoxyméthylnaphtalène (AMN), tétrachloronitrobenzène (TCNB). Les doses utilisées en grammes pour 50 kg de tubercules sont respectivement 35, 80 et 225.

Du 5 *décembre* 1958 *au* 18 *mars* 1959. — Conservation des tubercules traités et non traités à l'obscurité à 10-14°C. Le 18 mars, seuls les tubercules non traités ont germé. Ils sont égermés.

Du 18 *mars au* 5 *juin* 1959. — Exposition des tubercules à la lumière à 12-16°C. Le 5 juin, ils ont tous germé.

Des prélèvements pour analyses ont lieu les 18 mars et 5 juin 1959.

Les acides organiques sont déterminés par les méthodes chromatographiques mentionnées dans une Note précédente ([1]). Les résultats obtenus sont résumés ci-après.

EXPÉRIENCE A :

TABLEAU I.

Date des prélèvements.	Nature des lots de tubercules.	Milliéquivalents d'acides pour 100 tubercules citrique.	malique.	succinique.	fumarique.	Longueur des germes (mm).
22 octobre 1958.	Avant traitement...	218	36	1,1	0,4	0, Repos végétatif
5 mars 1959.	Non traité........	160	52	1,9	0,5	100–150, Étiolement
	Traité par IPPC...	201	31	1,5	1,9	0, Inhibition
5 juin 1959.	Non traité........	118	85	2,2	0,5	40–45
	Traité par IPPC...	103	92	2,4	0,8	30–35
17 juin 1959.	Non traité........	85	123	2,3	0,7	100, Tubérisation
	Traité par IPPC...	72	109	2,4	0,5	

Dans les tubercules non traités, conservés d'octobre à mars à l'obscurité, où la germination est normale, nous observons une évolution des acides organiques analogue à celle que nous avons déjà décrite dans des tubercules conservés à la lumière [1] : une diminution de leur teneur en acide citrique, une augmentation de leur concentration en acide malique et en acide succinique, un changement très faible de leur teneur en acide fumarique. Au contraire, pendant la même période, dans les tubercules où la germination est inhibée par l'isopropylphénylcarbamate, la teneur en acide citrique, très élevée initialement, diminue très peu, la concentration en acide malique ne change pas, celle en acide succinique augmente faiblement. De plus, la teneur en acide fumarique, extrêmement basse naturellement, est presque quintuplée, et nous avons décelé l'acide aconitique (2 mg pour 100 tubercules), alors que cet acide n'a jamais été trouvé dans les conditions normales.

L'évolution de ces acides tend à devenir normale lorsque, de mars à juin, l'isopropylphénylcarbamate perdant progressivement son activité, la germination des tubercules traités a lieu. Alors leurs teneurs en acide citrique et en acide fumarique diminuent et leurs concentrations en acide malique et en acide succinique augmentent. Il en résulte que les teneurs en ces divers acides des tubercules traités, peu à peu se rapprochent de celles des tubercules non traités. Aussi, il est normal que la composition des jeunes tubercules formés sur les germes soit identique ainsi que le montre le tableau II ci-dessous :

TABLEAU II.

Date des prélèvements.	Nature des lots de tubercules.	Milliéquivalents d'acides pour 100 jeunes tubercules (poids : 1000 g) citrique.	malique.	succinique.	fumarique.
23 juillet 1959.	Non traité...........	47	10	0,8	0,4
	Traité par IPPC......	47	11	0,7	0,6

EXPÉRIENCE B. — Nous constatons (tableau III ci-dessous) que des changements analogues de produisent dans l'évolution des acides organiques des tubercules dont la germination est inhibée par diverses substances chimiques, de nature différente, et que les variations de ces acides se font dans le sens habituel lorsque ces substances n'agissant plus, la germination a lieu normalement.

TABLEAU III.

Date des prélèvements.	Nature des lots de tubercules.	Milliéquivalents d'acides pour 100 tubercules citrique.	malique.	succinique.	fumarique.	Longueur des germes (mm).
22 octobre 1958.	Avant traitement..	218	36	1,1	0,4	0
18 mars 1959.	Non traité.........	110	84	3,3	0,6	100
	Traité par IPPC....	233	47	2,1	1,3	0
	» AMN....	205	67	1,8	1,0	0
	» TCNB...	203	68	2,1	1,1	0
5 juin 1959.	Non traité.........	110	82	4,0	0,3	25-30
	Traité par IPPC....	153	66	2,2	0,4	10-15
	» AMN....	133	89	2,9	0,6	20-25
	» TCNB...	136	79	3,2	0,6	30-35

Il est vraisemblable que les diverses substances chimiques inhibitrices de la germination ont un mode d'action similaire. Sous leur influence, il se produit un ralentissement de l'évolution des acides citrique et malique. Au contraire, nous avons vu (²) qu'après traitement des tubercules en repos végétatif par le mélange « rindite », provoquant un départ de la germination, il y a accélération des variations des teneurs des tubercules en ces mêmes acides. En outre, nous constatons que, si les substances inhibitrices de la germination entraînent une élévation nette de la concentration en acide fumarique, le mélange « rindite » provoque une accumulation passagère de la teneur en acide succinique.

(*) Séance du 8 octobre 1962.
(¹) E. JOLIVET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3208.
(²) E. JOLIVET, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2826.

(Station centrale de Physiologie végétale.)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Essai d'isolement d'un régulateur de croissance présent dans le lait de Coco.* Note (*) de M. **Ariès Kovoor**, présentée par M. Roger-Jean Gautheret.

L'action stimulante du lait de Coco sur la prolifération des tissus végétaux cultivés *in vitro* pourrait être en partie due à la présence d'un complexe de deux corps : l'un apparenté aux bases des acides nucléiques, l'autre indolique, dérivé de l'auxine.

Le lait de Coco possède de remarquables propriétés excitoformatrices à l'égard de divers tissus végétaux cultivés *in vitro*, et a fait l'objet des travaux de plusieurs chercheurs en vue de caractériser la nature des substances actives qu'il contiendrait ([1]).

Nous avons tenté d'isoler un facteur qui pourrait être responsable de son étonnante activité sur la prolifération du parenchyme vasculaire des tubercules de Topinambour. En effectuant une séparation chromatographique du lait de Coco sur colonne de charbon désactivé, nous avons recueilli 17 fractions en éluant par un gradient de concentrations croissantes d'une solution aqueuse de phénol. L'action de ces différentes fractions sur la prolifération des tissus de Topinambour (accroissement du poids frais d'explantats) est exprimée graphiquement (*fig.* 1). La majeure partie de l'activité se trouve dans les fractions 7, 8 et 9.

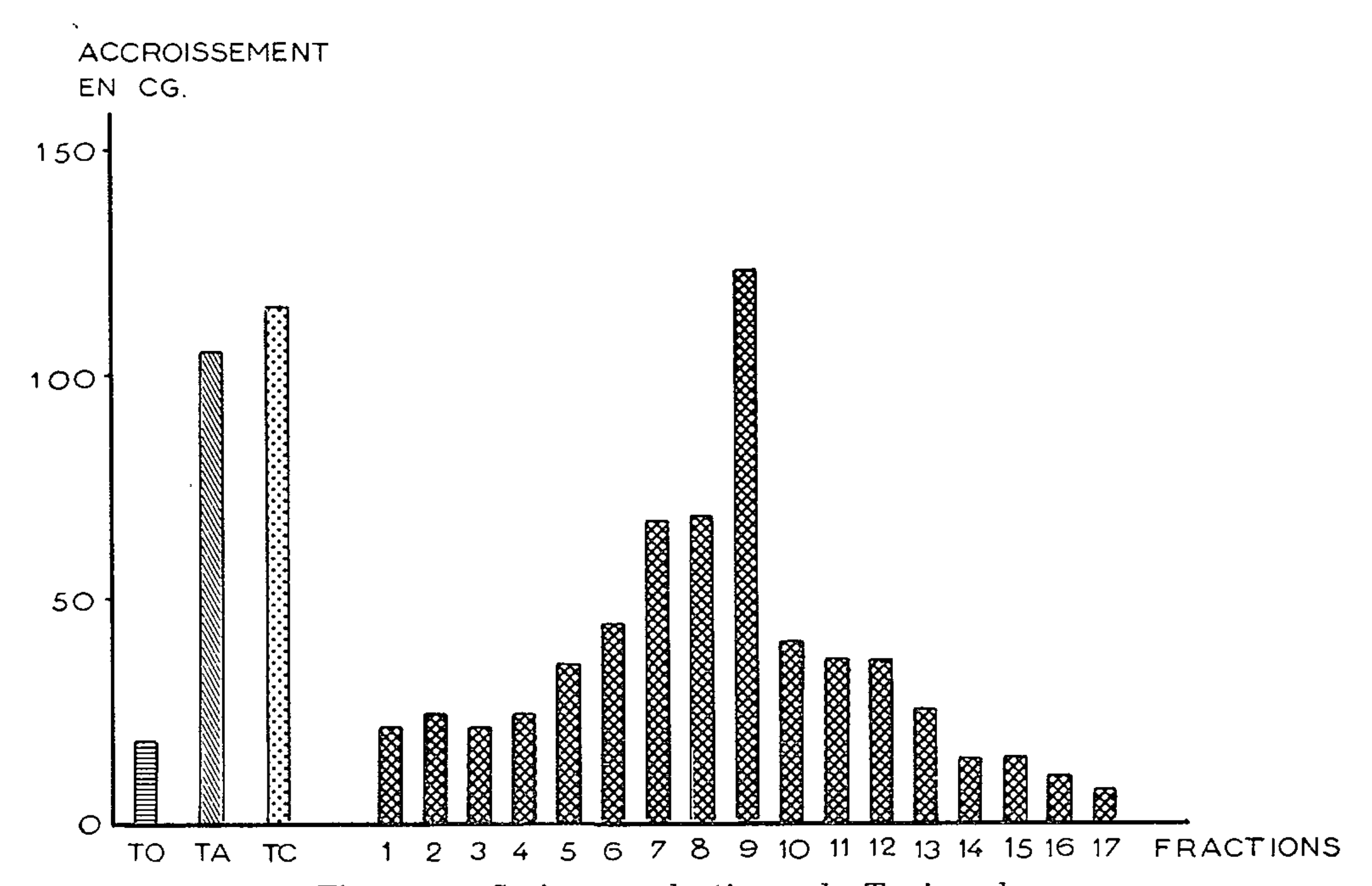


Fig. 1. — Croissance de tissus de Topinambour sous l'action des différentes fractions extraites du lait de Coco par séparation sur colonne de charbon désactivé.

T O, milieu de base sans auxine; T A, milieu renfermant 10^{-7} d'AIA; T C, milieu renfermant du lait de Coco à 50 %; 1 à 17, milieux renfermant les fractions successives de l'éluat de la colonne.

Nous avons réuni ces trois fractions et les avons soumises à une analyse chromatographique sur papier par un système de solvants butanol-pyridine-eau (1:1:1, v/v). Après révélation d'une bande représentative des chromatogrammes par les réactifs soit d'Ehrlich (*p*-diméthylaminobenzaldéhyde) soit à la ninhydrine, le découpage et l'élution des zones correspondantes nous a permis d'obtenir une fraction positive au réactif à la ninhydrine (I), deux fractions positives au réactif d'Ehrlich (II et IV) et une fraction positive aux deux réactifs (III). La figure 2 qui représente

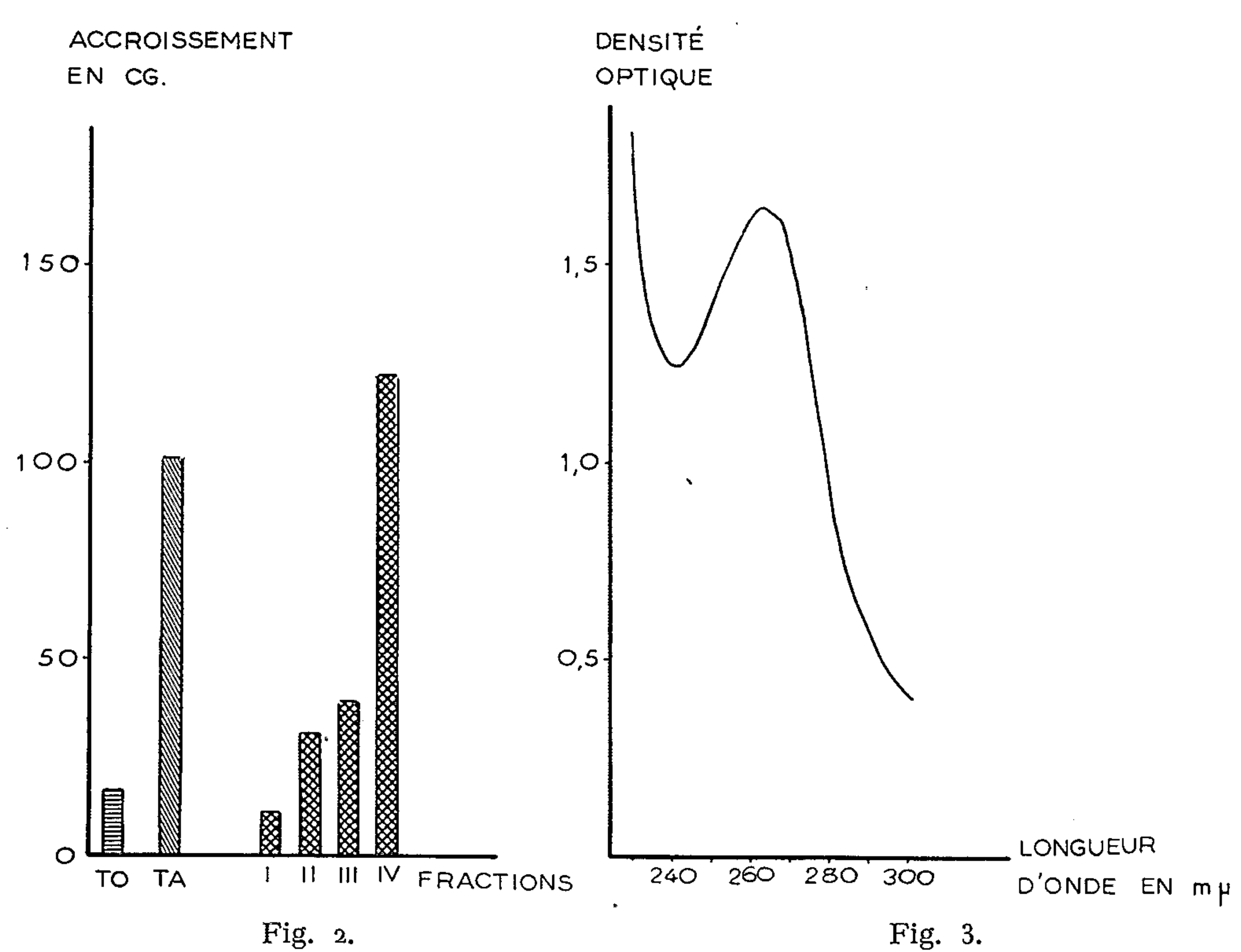


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Croissance de tissus de Topinambour sous l'action de fractions, séparées par chromatographie sur papier, des éluats actifs provenant de la colonne de charbon (voir *fig.* 1). TO, milieu de base sans auxine; TA, milieu renfermant 10^{-7} d'AIA; I à IV, milieux renfermant les éluats des zones découpées dans les chromatogrammes.

Fig. 3. — Courbe d'absorption de la fraction (IV) dans l'ultraviolet.

l'activité de ces fractions sur la croissance des tissus de Topinambour, montre que l'action stimulante se trouve principalement associée à la fraction (IV).

Signalons en outre que la courbe d'absorption de cette fraction dans l'ultraviolet indique la présence d'une substance dont un maximum d'absorption est aux environs de 260 mµ et un minimum aux environs de 240 mµ (*fig.* 3), ce qui pourrait suggérer qu'il s'agit d'un composé dérivé des acides nucléiques semblable à la cinétine [2] ou à la « purine active » signalée par Beauchesne dans l'extrait laiteux du caryopse de Maïs

immature ([3]). Cependant, selon les critères de R_f et de réaction colorée, cette fraction doit être rapprochée des composés indoliques comme l'acide indolacétique (AIA), auxine qui est capable de provoquer la prolifération des tissus normaux de Topinambour.

En effet, nous avons extrait l'AIA libre du lait de Coco par l'éther et estimé sa teneur à 2.10^{-7} par des méthodes colorimétriques. Mais il est peu vraisemblable qu'il s'agisse de l'AIA libre dans la fraction (IV), car au cours de sa séparation, cette fraction a été soumise à un épuisement à l'éther qui l'en aurait certainement débarrassée.

Nous pensons donc être en présence d'un « complexe » de deux corps, l'un de nature indolique et l'autre apparenté aux bases des acides nucléiques. Ce complexe serait responsable de la stimulation exercée par la fraction (IV), stimulation qui est d'ailleurs supérieure à celle obtenue sous l'influence d'AIA à l'état libre ajouté au milieu.

L'hypothèse de l'existence probable d'un tel complexe est discutée par Beauchesne dans le cas des facteurs de croissance du Maïs immature. D'autre part, Meundt et Galston ([4]) ont signalé la présence, dans les épicotyles du pois, d'un complexe très stable, formé par les produits d'oxydation enzymatique d'AIA et l'acide ribonucléique, qui peut être caractérisé à la fois par sa coloration avec le réactif d'Ehrlich et par son absorption dans l'ultraviolet. Or, le lait de Coco contient l'AIA et également l'acide ribonucléique ([5]), et la formation d'un complexe analogue à la suite de réactions enzymatiques dans l'endosperme de la noix de Coco est assez vraisemblable. Quant à son éventuel rôle *in vivo*, il pourrait s'insérer dans les réactions physiologiques de la cellule végétale provoquées par l'auxine et qui mèneraient à la synthèse des acides nucléiques apparemment requise pour la prolifération cellulaire.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

([1]) Pour une revue des travaux effectués dans ce domaine, le lecteur est renvoyé aux pages 633 à 642 de *La culture des tissus végétaux* par R.-J. GAUTHERET (Masson, Paris, 1959).

([2]) C. O. MILLER, F. SKOOG, M. M. VON SALTZA et F. M. STRONG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1392.

([3]) G. BEAUCHESNE *Thèse*, Paris, 1961; *Rev. Gén. Bot.*, 68, 1961, p. 493.

([4]) W. J. MEUNDT et A. W. GALSTON, *Plant Physiol.*, 37, Suppl. p. XIV, 1962.

([5]) W. TULECKE, L. H. WEINSTEIN, A. RUTNER et H. J. LAURENCOT Jr., *Contr. Boyce Thomp. Inst.*, 21, 1961, p. 115.

ANTHROPOLOGIE. — *Proposition de nouveaux indices rendant compte du développement du massif facial par rapport à l'ensemble du crâne.* Note (*) de M. **Robert P. Charles**, présentée par M. Jean Piveteau.

Au cours de nos recherches sur les populations anciennes du bassin méditerranéen [1], en nous efforçant de définir les types crâniens d'après la structure du massif facial, suivant les principes exposés avant nous par F. Falkenburger [2], nous nous sommes heurté à une difficulté due au fait que les indices faciaux, calculés d'après les normes classiques [3], rendent compte des proportions de cette partie du crâne pour elle-même, et non de sa structure par rapport à l'ensemble du squelette céphalique. A utiliser d'une manière trop stricte la valeur absolue de l'indice facial supérieur comme critère, on risquerait de classer dans des groupes différents, des sujets ayant leur face plus ou moins développée en largeur, alors qu'en fait la structure crânienne est identique. Pour pallier à cet inconvénient, nous avons tenu compte de la valeur de l'indice cranio-facial transversal, un sujet possédant une face relativement étroite pouvant être classé dans le groupe des sujets à face basse lorsque l'indice cranio-facial transversal est faible. Néanmoins, ce processus de détermination, fondé sur l'usage simultané de deux indices, ne manquait pas d'être entaché de subjectivité, ce qui risquait de faire mettre en doute la rigueur de la méthode usitée, et de la classification qui en découlait.

D'autres travaux de F. Falkenburger sur la structure crânienne [4] mettent en évidence, par des considérations géométriques, une forte corrélation entre la hauteur de la partie supérieure du massif facial (nasion-prosthion) et la hauteur de la voûte (bregma-basion).

Nous considérons que, puisque l'indice transverse — ou de hauteur-largeur — est celui qui rend le mieux compte du développement en hauteur de la voûte crânienne, on aura une meilleure indication du développement relatif en hauteur du massif facial en rapportant cette mesure, non pas au diamètre bizygomatique comme cela est prescrit, mais au diamètre bipariétal. Nous proposons donc de calculer pour chaque sujet deux nouveaux indices, en rapportant au diamètre bipariétal du crâne, la hauteur totale du massif facial (nasion-gnathion) et la hauteur de la partie supérieure du massif facial (nasion-prosthion). Ces indices sont liés à ceux calculés jusqu'ici par des relations numériques, mais ils présentent sur eux l'avantage d'exprimer la caractéristique structurale recherchée, par un seul nombre et non par deux.

Le premier répond à la formule :

$$\text{indice cranio-facial physionomique} = \frac{\text{hauteur nasion-gnathion} \times 100}{\text{diamètre bipariétal du crâne}}.$$

Cet indice rend compte du développement en hauteur du visage, indépendamment de son développement en largeur, d'après l'échelle des valeurs suivantes; le sujet est :

Chamæprosope, si l'indice est inférieur ou égal à 81,0;

Métrioprosope, si l'indice vaut de 81,1 à 85,9;

Hypsiprosope, si l'indice est égal ou supérieur à 86,0.

Ce nouvel indice est lié aux indices calculés précédemment par la relation

$$\text{indice cranio-facial physionomique} = \text{indice facial total} \times \text{indice crano-facial transversal} \times 0{,}01,$$

L'homologie des classes pour les indices calculés avec la hauteur nasion-gnathion étant assurée pour un indice cranio-facial transversal égal à 95,5.

Le second indice se calcule d'après la formule

$$\text{indice crano-facial structural} = \frac{\text{hauteur nasion-prosthion} \times 100}{\text{diamètre bipariétal du crâne}}.$$

Il rend compte du développement en hauteur de la seule partie supérieure du massif facial, d'après l'échelle des valeurs suivantes; le sujet est :

Chamæène, si l'indice est inférieur ou égal à 47,9;

Métriène, si l'indice vaut de 48,0 à 52,7;

Hypsiène, si l'indice est égal ou supérieur à 52,8.

Ce nouvel indice est lié aux indices calculés précédemment par la relation

$$\text{indice cranio-facial structural} = \text{indice facial supérieur} \times \text{indice crano-facial transversal} \times 0{,}01,$$

l'homologie des classes pour les indices calculés avec la hauteur nasion-prosthion étant assurée pour un indice cranio-facial transversal égal à 96,0.

La hauteur de la mandibule étant une mesure très variable selon le sexe, et d'un sujet à l'autre, au sein d'un même groupe, l'indice cranio-facial physionomique ne rend compte du groupe structural qu'avec une certaine approximation; au contraire, la hauteur nasion-prosthion étant liée par une forte corrélation à la hauteur de la voûte crânienne, notre indice cranio-facial structural permet seul de déterminer le groupe crânien; les sujets du groupe A sont tous chamæènes, et les sujets du groupe C sont tous hypsiènes; les sujets des groupes B, AB, AC et BC sont généralement métriènes, et se différencient les uns des autres par des caractères dont l'exposé n'a pas sa place ici. Nous donnerons toutefois deux exemples pour illustrer notre raisonnement.

Nous devons considérer comme basse, la face d'un sujet admettant pour indice facial supérieur 53,2 (mésène) et pour indice cranio-facial transversal 89,0 (face étroite); l'indice cranio-facial structural vaut en effet 47,3, et le sujet devra être classé dans le groupe A.

La face d'un sujet du Sud-Est asiatique est très large (indice cranio-facial : 101,0), l'indice facial supérieur vaut 48,5 (euryène); néanmoins grâce à l'indice cranio-facial structural (49,0), la face sera considérée comme moyenne, et le sujet devra être classé, non dans le groupe A comme on aurait pu le croire, mais dans le groupe AB auquel appartiennent la plupart des sujets de la région où nous avons pris notre exemple.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) R.-P. CHARLES, *Thèse Docteur ès sciences* (*Bull. et Mém. Soc. d'Anthrop. de Paris*, 11e série, 1, 1960); *Bull. Soc. Géogr. d'Égypte*, 34, 1961; *Le Peuplement de Chypre dans l'Antiquité, Éc. Fr. d'Athènes, Études Chypriotes*, II, 1962.

(2) F. FALKENBURGER, *L'Anthropologie*, 49, 1939-1940; *Craniologie Égyptienne*, Offenbourg, 1946.

(3) R. MARTIN, *Lehrbuch der Anthropologie* (nouv. éd.), Stuttgart, 1, 1956, p. 493-494.

(4) Les résultats sont résumés dans l'article de FALKENBURGER, *L'Anthropologie*, 49, 1939-1940.

EMBRYOLOGIE. — *Les acides aminés libres dans le développement de la Truite* (Salmo irideus). Note de Mme **Juliette Colas** et M. **Charles Devillers**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

La présente Note n'est qu'un tout premier exposé sur la recherche des acides aminés libres dans le germe et l'embryon de Truite (*Salmo irideus*) depuis les premiers stades de segmentation jusqu'à 5 à 7 jours avant l'éclosion de l'alevin.

Des études nombreuses sur les acides aminés libres ou liés aux protéines ont eu surtout pour objet les Amphibiens (Holtfreter, Eakin, Chen, Deuchar), mais il n'y a encore que peu de choses, à notre connaissance, sur les Poissons. Nous avons donc cherché à combler cette lacune en commençant par la recherche des acides aminés libres.

A tous les stades, les œufs ont été ouverts dans de l'eau bidistillée pour éviter l'apport de sels minéraux indésirables pour la chromatographie; les germes et les embryons prélevés ont été lavés aussi à l'eau bidistillée, puis les acides aminés ont été extraits par de l'alcool à 80°. Nous avons fait des chromatographies bidimensionnelles avec les deux systèmes de solvants suivants : 1° propanol, 70 %, puis phénol saturé d'eau; 2° phénol saturé d'eau, puis butanol acétique.

Au début de cette étude, et pour avoir une première approximation de ce que pouvaient contenir les germes, nous avons utilisé la méthode de Chen qui consiste à écraser sur le papier (Whatman n° 1 ou 4) deux germes au stade de morula ou de blastula, puis à chromatographier le dépôt ainsi obtenu; ce n'est qu'ensuite que nous avons fait des chromatographies à partir des extraits alcooliques. Suivant donc la technique indiquée plus haut, nous avons utilisé des extraits aux différents stades suivants : morula, blastula, neurula, épibolie 1/4, épibolie 1/2 à épibolie 3/4, fermeture du blastopore, 5, 10 et enfin 15-20 jours après cette fermeture. Aux stades de segmentation les extraits ont été faits sur 25 germes, mais sur 12 embryons seulement lorsqu'ils étaient près de l'éclosion.

Ainsi les stades étaient suffisamment séparés les uns des autres pour que des différences, s'il en existait, soient clairement visibles et cependant assez proches pour ne pas laisser de doutes sur la date de l'apparition ou de la disparition de l'un ou de l'autre des éléments recherchés.

Du début du développement à la fermeture du blastopore on trouve régulièrement six acides aminés (cystine, acide aspartique, acide glutamique, sérine, thréonine et glutamine) dont les proportions relatives varient peu dans les premiers stades, mais dont cependant les acides aspartique et glutamique restent toujours les plus abondants, suivis de près par la glutamine.

Au stade morula l'existence des six acides aminés indiqués ci-dessus est donc nette, mais on peut pourtant parfois discerner aussi l'alanine et le glycocolle à l'état de traces très légères si la morula est âgée. Dès le stade blastula la présence de ces deux nouveaux acides ne fait plus aucun doute, bien que les taches sur les chromatogrammes soient encore faibles. A mesure que le développement se poursuit, celles-ci sont de plus en plus nettes et au stade épibolie 1/2 la ninhydrine donne des taches franchement marquées.

A partir du stade épibolie 3/4 apparaissent l'histidine, la valine et la leucine, toujours sous une forme très progressive. Tandis que ces nouveaux acides s'accroissent en quantité il semble bien que, de la même façon, la cystine disparaisse peu à peu et si on la trouve encore sous forme de tache légère 5 jours après la fermeture du blastopore, deux jours plus tard elle n'existe pratiquement plus; enfin, chez l'embryon au stade de 15 jours après la fermeture du blastopore, soit 5 à 7 jours avant l'éclosion, les traces n'en sont plus visibles.

En fait, ce n'est donc que peu avant la fermeture du blastopore que le nombre des acides aminés libres que renferme l'embryon s'accroît de façon sensible.

Ces résultats sont tout à fait comparables, dans les tout premiers stades, à ceux obtenus par Chen [1] chez *Triton alpestris* au stade de jeune blastula. Par contre, chez *Xenopus lœvis*, Deuchar [2] trouve, dès la morula, des traces de valine, de leucine et de quelques autres acides. Mais, elle aussi, note l'abondance, dans les premiers stades, des acides glutamique et aspartique.

Il apparaît donc que dans ces deux classes (Poissons et Amphibiens) les mêmes acides aminés : cystine, acides aspartique et glutamique, sérine, thréonine, glutamine, alanine, glycocolle, histidine, valine et leucine sont décelables au cours des premiers stades du développement.

(1) P. S. CHEN, *Exptl. Cell Res.*, 10, 1956, p. 675-686.
(2) E. M. DEUCHAR, *J. Embryol. exp. Morph.*, 4, 1956, p. 327-346.

(*Laboratoire d'Anatomie et d'Histologie comparées, Faculté des Sciences, Paris.*)

ORGANOGENÈSE. — *Comportement* in vitro *de l'épiderme et du derme d'embryon de Poulet mutant « scaleless » en association avec le derme et l'épiderme d'embryon normal* (1). Note (*) de M. **Philippe Sengel** et Mme **Ursula K. Abbott**, présentée par M. Robert Courrier.

La mutation « scaleless » affecte uniquement l'épiderme. Le derme des embryons mutants fonctionne normalement lorsqu'il est placé au contact d'épiderme normal.

Les poulets porteurs de la mutation « scaleless » (2) à l'état homozygote sont caractérisés par l'absence d'écailles et par un plumage déficient qui ne couvre que certaines parties du corps. En particulier, la peau dorsale du thorax et de la région lombaire antérieure est parfaitement nue et ne produit pas de plumes pendant toute la vie de l'animal.

Chez l'embryon de poulet normal, la différenciation du germe plumaire est le résultat de deux interactions successives du derme et de l'épiderme (3). Entre 6 jours et demi et 7 jours d'incubation, le derme induit l'excroissance de l'épiderme sus-jacent; à 7 jours et demi, il cesse son activité morphogène; à ce moment-là, la gaine épidermique du jeune germe plumaire agit en retour sur le derme et induit les cellules dermiques à former la pulpe mésenchymateuse du germe plumaire.

Goetinck et Abbott (4) ont montré, par des expériences de recombinaison d'ectoderme et de mésoderme du bourgeon de membre entre des embryons mutants et normaux de 3 jours, que le facteur scaleless est contenu dans l'ectoderme : un bourgeon de membre, constitué de mésoderme normal et d'ectoderme scaleless, se différencie en un membre de type scaleless.

Qu'en est-il à un stade plus avancé, au moment où la peau est individualisée ? La mutation affecte-t-elle la peau en entier ou l'un de ses deux constituants est-il seul défectueux ? Pour répondre à ces questions, nous avons cultivé *in vitro*, selon la technique de Wolff et Haffen (5), des associations hétérogènes de derme et d'épiderme prélevés sur des embryons normaux et scaleless.

Les fragments de peau dorsale ont été découpés sur des embryons de 6 à 7 jours et demi d'incubation; les fragments de peau de la région tarsométatarsienne ont été prélevés sur des embryons de 10 et 11 jours. La dissociation du derme et de l'épiderme a été pratiquée après action de la trypsine. Les explants ont été cultivés sur un milieu contenant de l'extrait de cerveau d'embryon de poulet (6) pendant 6 à 7 jours.

Résultats. — Aucun des explants contenant de l'épiderme scaleless ne s'est différencié; leur épiderme reste plat pendant toute la durée de la culture, qu'il s'agisse des combinaisons d'épiderme scaleless et de derme normal ou des recombinaisons témoins d'épiderme scaleless et de derme scaleless.

Au contraire, tous les explants dorsaux contenant de l'épiderme normal ont formé des germes plumaires normaux (6 à 21 germes plumaires par explant, aussi bien pour les associations d'épiderme normal et de derme scaleless que pour les réassociations témoins d'épiderme normal et de derme normal).

Dans le cas des explants d'origine tarsométatarsienne, 12 sur 17 combinaisons d'épiderme normal de 11 jours et de derme scaleless de 11 jours ont formé des écailles reconnaissables; l'épiderme des cinq cultures restantes n'a formé que des plis irréguliers ou est resté plat. Le traitement à la trypsine est responsable de cet affaiblissement du pouvoir de différenciation des explants : en effet, parmi les réassociations témoins de derme normal et d'épiderme normal aussi, seulement quatre cultures sur sept ont fourni des écailles.

En conclusion, dans la peau des embryons scaleless, la mutation affecte seulement l'épiderme; celui-ci est incapable de répondre à l'action morphogène du derme, normal ou scaleless, qu'on lui associe en culture. D'autre part, le derme scaleless fonctionne normalement et exerce sur l'épiderme normal la même action différenciatrice que le derme normal.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) Ce travail a été réalisé avec l'appui financier d'une bourse Sophie Fricke de l'Institut Rockefeller de New-York attribuée par l'Académie des Sciences.

(2) U. K. ABBOTT et V. S. ASMUNDSON, *J. Hered.*, 48, 1957, p. 63-70.

(3) P. SENGEL, *Ann. Sc. nat. Zool.*, 20, 1958, p. 431-514.

(4) *Poultry Sc.*, 39, 1960, p. 1252-1253.

(5) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396; *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.

(6) P. SENGEL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 924; *Arch. Anat. Histol. Embryol. norm. expér.*, 44 (suppl.), 1961, p. 217-239.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.* et *Poultry Husbandry Department, University of California, Davis, California.*)

PHYSIOLOGIE. — *La nutrition et l'activité enzymatique de* Pissodes notatus *F.* (*Col.* Curculionidæ *xylophage*). Note (*) de MM. **Constantin Chararas**, **Jean-Émile Courtois**, Mmes **Marie-Madeleine Debris** et **Huguette Laurant-Hubé**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Depuis quelques années on a observé un dépérissement généralisé du Pin maritime en Provence, où des forêts entières sont actuellement en voie de disparition. Contrairement à certaines hypothèses, nos recherches sur place nous ont permis de prouver que le déséquilibre physiologique, d'une part, et les surpopulations de Coléoptères *Blastophagus piniperda* L. et *Pissodes notatus* F. d'autre part, sont les causes de ces dégâts catastrophiques. Ces recherches nous ont montré que *Pissodes notatus* F. renferme des enzymes actives sur les oligosaccharides et hétérosides : α et β-glucosidases et galactosidases. L'activité de ces enzymes décroît au stade nymphal et est plus élevée chez les larves et adultes s'alimentant. A l'égard des polysaccharides, l'amylase et la pectinase sont très actives. Les hémicellulases sont également assez actives, et l'action sur les galactomannanes et araboxylanes est médiocre. Seul *Pissodes* adulte en pleine nutrition renferme une cellulase active; par contre, toutes les espèces de *Scolytidæ* précédemment étudiées agissent sur la carboxyméthylcellulose.

Détecté récemment, *Pissodes notatus* F. aggrave considérablement les dégâts provoqués par *Blastophagus piniperda* L. (Col. *Scolytidæ* xylophage) et semble même constituer un ennemi encore plus dangereux pour le Pin maritime. Contrairement à *Blastophagus*, l'Insecte adulte ne s'installe pas entre l'écorce et l'aubier, mais pond ses œufs sous l'écorce; de ce fait, les lésions provoquées au niveau des vaisseaux libériens par les larves au cours de leur évolution viennent s'ajouter aux morsures de nutrition des adultes pour détruire massivement le Pin maritime en interrompant l'ascension de la sève.

Il n'est pas dans notre intention d'étudier ici la biologie de *Pissodes*, qui fera ultérieurement l'objet d'un Mémoire détaillé, mais simplement d'indiquer brièvement les particularités de la nutrition de cet Insecte, en liaison avec l'étude de ses enzymes.

En ce qui concerne la nutrition de *Pissodes*, il ressort que l'Insecte manifeste une nette prédilection pour *Pinus maritima* et surtout pour les sujets légèrement affaiblis, mais il ne craint pas d'attaquer des arbres tout à fait sains. Sur la base de 400 mesures de la pression osmotique corticale, nous pouvons conclure que la pression osmotique de la plante hôte ne joue qu'un rôle tout à fait secondaire dans le cas de *Pissodes* alors que son rôle est primordial pour les *Scolytidæ*.

C'est ainsi que nous avons trouvé des sujets attaqués par *Pissodes* malgré une pression osmotique normale de 9,3 atm avec des teneurs en extrait sec de 10 à 14 % (correspondant à un indice de réfraction de 1347 à 1356).

Les expériences effectuées sur la nutrition de *Pissodes* mettent en évidence le rôle essentiel des glucides et plus particulièrement du glucose, du saccharose, de l'arabinose et du stacchyose qui favorisent son évolution

et sa maturation sexuelle. La maturation de l'Insecte est plus rapide lorsqu'il pratique ses morsures de nutrition sur des sujets riches en glucides.

Par ailleurs, il faut signaler chez la larve et chez l'adulte la présence de mycétomes très importants, renfermant des bactéries symbiotiques qui participent au processus de la digestion. Les essais ont porté sur des

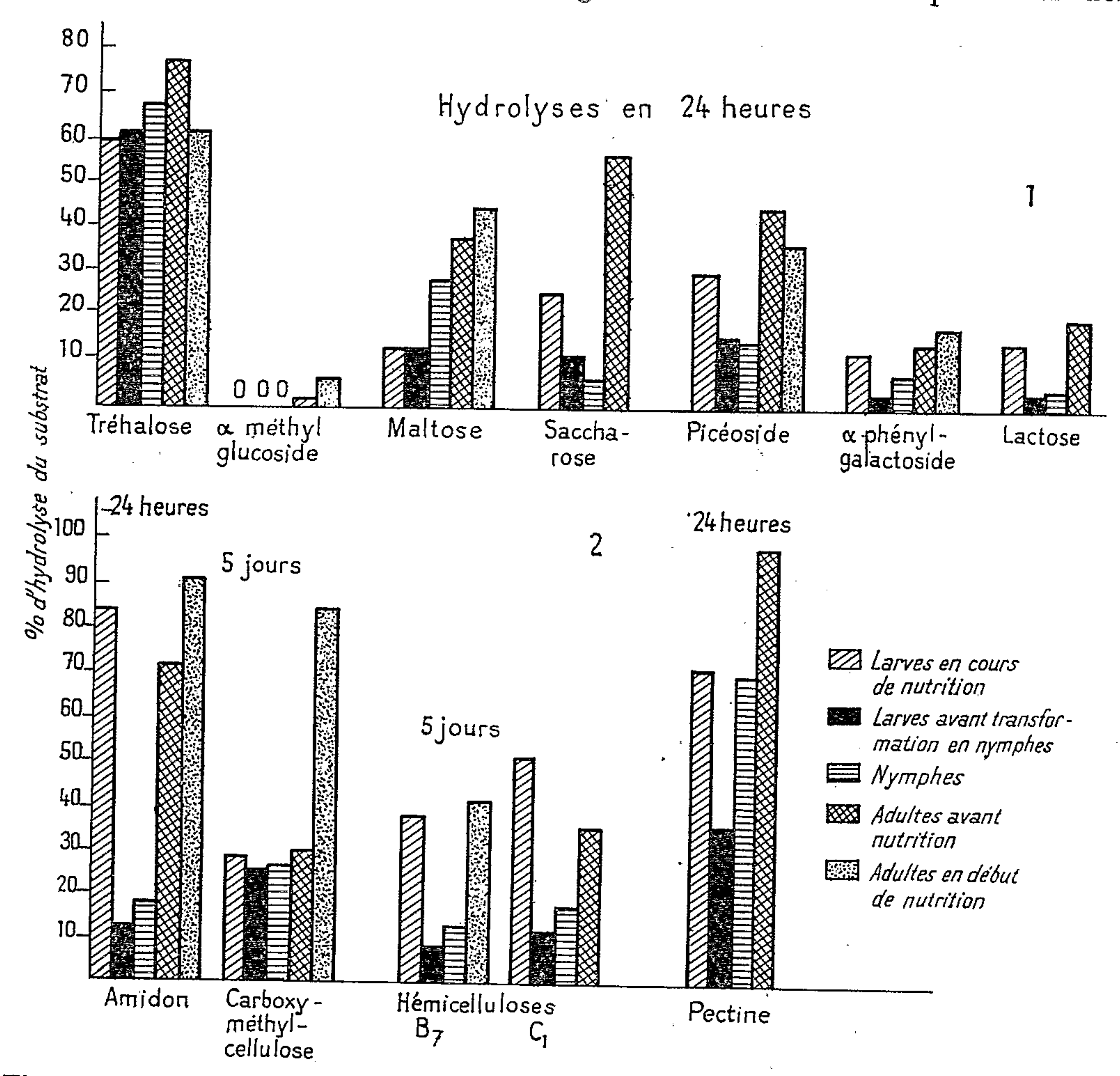


Fig. 1 et 2. — Les graphiques 1 et 2 nous montrent le pourcentage d'hydrolyse de divers substrats par les enzymes des larves en cours de nutrition, des larves avant la transformation en nymphes, des nymphes, des adultes avant nutrition et des adultes en début de nutrition : Noter des variations assez importantes aux divers stades évolutifs.

Insectes à divers stades : A, larves en nutrition; B, larves avant transformation en nymphes; C, nymphes; D, adultes avant nutrition; E, adultes en début de nutrition, et nous avons utilisé un extrait aqueux dialysé des insectes. Le protocole des essais est le même que dans nos recherches avec *Ips typographus* L. [1] : hydrolyse à pH 5,2 avec une concentration M/50 en oligosaccharides et dans tous les essais nous mettons en œuvre une quantité de préparation enzymatique correspondant à 100 mg d'insectes.

Le graphique montre les résultats obtenus avec divers oligosaccharides et hétérosides (graphiques). Seule une de ces enzymes, la tréhalase, très constante aux divers stades, n'intervient pas dans la digestion car l'Insecte ne trouve pas de tréhalose sur l'arbre; mais le tréhalose est le principal glucide du sang des insectes. La médiocre action parallèle sur l'α-méthylglucoside, ou même l'absence d'action, montre bien que le tréhalose et l'α-méthylglucoside sont hydrolysés par des enzymes distinctes.

Pour les autres enzymes toujours présentes (α et β-glucosidases, α et β-galactosidases, amylase), l'activité est plus forte au stade larvaire de nutrition qu'au stade larvaire de repos nymphal et qu'au stade nymphal. Dans la plupart des cas, l'activité augmente pour l'Insecte au moment de la sortie et atteint le maximum pour l'Insecte adulte en nutrition. L'action est plus diversifiée sur les polysaccharides.

En conclusions nous pouvons noter :

a. une activité amylasique dans les cinq lots; très élevée chez la larve en nutrition, elle diminue ensuite et augmente à nouveau chez l'adulte;

b. l'évolution est similaire pour l'ensemble des enzymes hydrolysant les pectines et ceux qui hydrolysent la fraction hémicellulosique C_1 riche en pectines;

c. il en est de même pour l'hémicellulose B_7 contenant 20 % de glucuronoaraboxylane, 45 % de glucomannane et 4 à 5 % de glucuronoarabogalactane;

d. l'araboglucuronoxylane et la glucuronoxylane ne sont attaquées que très faiblement par les larves en cours de nutrition et les adultes avant la sortie du cocon;

e. les plus nettes différences s'observent avec les substrats des cellulases. Une action sur la carboxyméthylcellulose est très nette avec A, B (C non essayé), D, et surtout E. Les adultes E sont les seuls à attaquer la cellophane et les linters de coton.

Les résidus d'Insectes après extraction aqueuse ont été soumis à une série de gels et dégels en vue de libérer d'éventuelles enzymes endocellulaires. Les essais ont été pratiqués sur les préparations B, C et D.

Les trois groupes de résidus n'ont laissé passer en solution qu'une activité minime sur l'α-phénylgalactoside et le picéoside. Ils ont tous libéré une tréhalase et une carboxyméthylcellulase actives. Des enzymes provoquant un léger début d'hydrolyse de la cellophane, des linters de coton, de la cellulose traitée par l'acide phosphorique et de l'hydrocellulose ont également été décelées, mais ces activités minimes viennent peut-être de l'éclatement des parois cellulaires de bactéries.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) J.-E. Courtois, C. Chararas et M. Debris, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 43, 1961, p. 1173.

(*Institut National Agronomique* et *Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Absorption des acides gras à chaînes moyennes et courtes* [1]. Note (*) de M. **Guy Clément**, Mmes **Jacqueline Clément**, **Élisabeth Courel**, MM. **Jacques Klepping** et **Serge Briet**, transmise par M. Henri Hermann.

Chez le Chien, après ingestion de trilaurine ou de coprah, on constate que l'acide laurique se trouve en majorité dans la lymphe sous forme de triglycérides et en partie dans la veine porte surtout sous forme libre. Les acides en C 8-C 10 passent principalement sous forme libre dans la veine porte. Au passage dans la circulation générale, les acides courts sont retirés électivement du sang surtout lorsqu'ils sont sous forme libre et d'autant plus rapidement qu'ils sont plus courts.

On sait que les acides gras à chaînes moyennes et courtes sont retrouvés dans la lymphe en quantités d'autant plus faibles que leur chaîne est moins longue [2]. Comme ils sont absorbés, on admet qu'ils passent par la veine porte. Toutefois, la preuve directe n'en a été fournie que pour l'acide décanonïque [[3], [4]] : Cet acide serait surtout sous forme libre [3] dans la veine porte et estérifié dans la lymphe [5].

Nous avons étudié dans ce travail l'absorption des acides à 8, 10 et 12 atomes de carbone en les analysant dans le sang et la lymphe. Des chiens à jeun depuis 24 h reçoivent un repas contenant 20 % de trilaurine ou de graisse de coprah. Une heure plus tard, on recueille 100 ml de sang du tronc cave par un cathéter introduit dans la veine fémorale et 100 ml de sang portal par un autre cathéter placé dans la veine splénique après ablation de la rate et conduit dans la veine porte. Le plus souvent, on dérive la lymphe du canal thoracique avant de prélever le sang. Les esters de cholestérol (EC), acides gras libres (AGL), tri, di et monoglycérides [(TG), (DG), (MG)] et phosphatides (Ph) sont séparés par chromatographie sur colonne d'acide silicique et sur couches minces. Les acides gras sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Résultats. — Chez le Chien témoin (repas sans graisse) la teneur en acide laurique (C 12) est de 1,2 mg pour 100 ml, les acides plus courts sont à l'état de traces. L'administration de graisse augmente la lipémie chez le Chien à lymphe non dérivée (× 4 à 5).

Régime a trilaurine. — A. *Sérum*. — Le taux de C 12 s'élève respectivement à 8,0 mg et 8,8 mg pour 100 ml dans les veines portes (VP) et cave (VC), lorsque la lymphe n'est pas dérivée. Après dérivation, le sang portal est toujours aussi riche en cet acide (8,5 mg); le sang de la VC l'est beaucoup moins (2,2 mg).

Toutes les fractions sauf les EC contiennent du C 12. *Lorsque la lymphe n'est pas dérivée*, ce sont les TG et DG qui présentent le pour-cent en moles le plus élevé, les valeurs étant plus fortes pour le sang cave; lorsque *la lymphe est dérivée*, ce sont alors les constituants de la VP qui présentent le pour-cent en moles en C 12 le plus élevé, la fraction la plus riche étant celle des AGL. La comparaison de la distribution du C 12 dans le

TABLEAU I.

Distribution de l'acide laurique.

a, % en mole dans chaque constituant; *b*, répartition entre les constituants.

	TG.		DG.		MG.		AGL.		Ph.	
	a.	*b.*	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*
Sérum. Lymphe non dérivée. VP	6,74	51,9	9,12	5,7	2,0	0,9	4,51	15,9	4,3	25,6
Sérum. Lymphe non dérivée. VC	11,19	53,0	13,68	13,7	0,6	0,9	6,81	17,2	3,6	15,2
Sérum. Lymphe dérivée. VP	7,22	18,2	14,80	8,3	17,78	5,3	30,53	46,2	10,3	22,0
Sérum. Lymphe dérivée. VC	3,85	17,5	5,71	9,4	3,36	3,3	3,79	13,8	8,58	56,0
Lymphe	53,72	92,0	0,91	2,5	0,70	2,0	Traces		1,02	3,5

sang portal lorsque la lymphe n'est pas ou est dérivée donne donc la preuve d'une répartition chyloportale de cet acide. Dans le premier cas, il se trouve principalement sous forme de glycérides par suite d'un important apport de TG d'origine lymphatique et dans l'autre, il est transporté surtout sous forme libre. C'est donc sous cette forme principalement qu'il passe dans la VP. La comparaison entre VP et VC après dérivation de la lymphe montre une chute très importante du C 12 dans tous les constituants de la VC, la fraction des AGL étant la plus touchée. Ces différences suggèrent que l'acide laurique est retiré électivement du sang par le foie et les autres tissus, surtout lorsqu'il est sous forme libre.

B. *Lymphe.* — 92 % de l'acide laurique total sont sous forme de TG; le pour-cent en moles dans cette fraction n'est cependant que de 53,7. Comme les TG font environ 80 % des lipides de la lymphe, on doit admettre une addition importante d'acides gras endogènes.

RÉGIME AU COPRAH. — A. *Sérum* (Lymphe dérivée). — On constate un taux élevé d'AGL, surtout dans le sang portal. 40 % de ceux-ci dans VP sont constitués d'acides à 8, 10 et 12 atomes de carbone, en proportion d'autant plus forte qu'ils sont plus courts. La comparaison entre VP et VC montre une chute sensible et générale des taux de ces acides dans la VC, chute d'autant plus importante que les acides sont plus courts. Le rapport (% mol. VP/% mol. VC) passe de 3,4 pour C 12, à 5,0 pour C 10 et à 25 pour C 8.

TABLEAU II.

Pourcentage des constituants lipidiques du sérum (VP et VC) et pourcentage en moles des acides gras C 8, C 10 *et* C 12.

	Graisses neutres (esters de cholestérol exclus) (VP = 26,8%, VC = 26,7%).			AGL (VP = 15,3%, VC = 12,1%).			Phosphatides (VP = 25,4%, VC = 27,4%)		
	C 8.	C 10.	C 12.	C 8.	C 10.	C 12.	C 8.	C 10.	C 12.
VP	4,7	1,0	7,1	23,53	11,19	5,98	4,7	1,5	4,62
VC	0,6	0,7	3,0	0,93	2,34	1,75	Traces	1,5	3,60

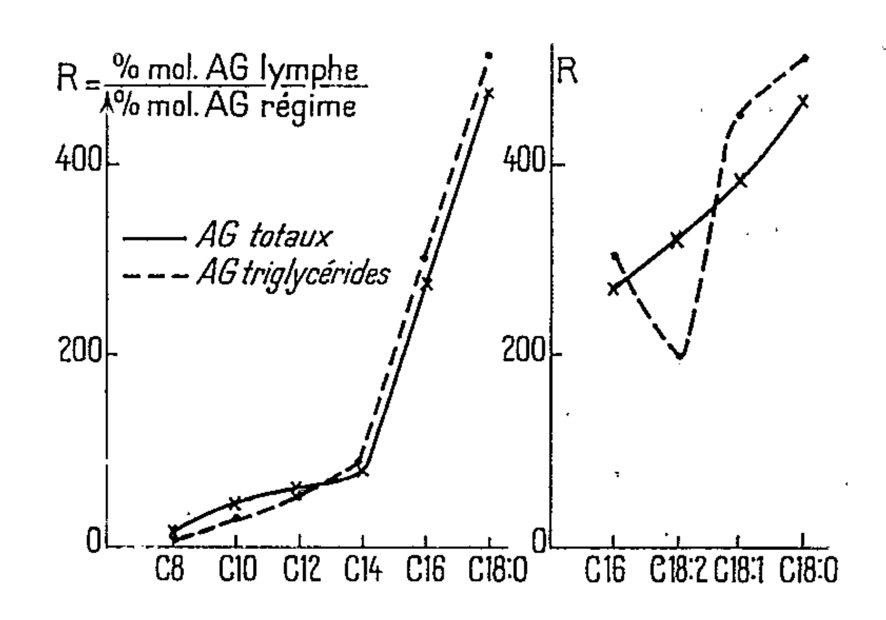
B. *Lymphe.* — Le taux d'AGL est élevé : 9 %. Si l'acide laurique (C 12) est, comme précédemment, principalement sous forme de glycérides, les acides C 10 et C 8 sont présents à des taux importants sous forme libre.

TABLEAU III.

Lymphe-régime coprah; composition en acides gras (C 8, C 10 *et* C 12) *des constituants.*
(*a* et *b*, *voir* tableau I.)

	EC (3,7 %).		TG (80 %).		DG (3,6 %).		MG (0,03 %).		AGL (9 %).		Ph (3,67 %).	
	a.	*b.*	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*
C 8.......	0,2	4,6	0,46	58,40	1,1	6,5	0,0	0,0	2,92	30,50	0,0	0,0
C 10......	0,76	1,0	2,23	68,10	2,8	3,9	0,0	Traces	7,85	27,0	Traces	0,0
C 12......	3,22	0,4	26,90	93,0	25,7	4,0	21,6	0,0	5,48	2,0	4,8	0,8

La comparaison des lipides de la lymphe et des lipides du régime (cas du coprah) confirme les travaux antérieurs ([6]) : plus l'acide est court, moins il est représenté dans la lymphe. Les points sont remarquablement alignés sur la courbe; l'angle formé au niveau du myristique signifie sans



doute que les AG jusqu'à C 14 sont transportés surtout par voie portale. L'augmentation du rapport constaté entre C 16 et C 18 doit être due à l'addition d'acides endogènes ainsi qu'on l'a déjà suggéré [([7]), ([8])]. Sur la partie droite de la figure, on note un crochet au niveau du linoléique sur la courbe relative aux TG. Cet acide s'incorpore peu dans les TG de la lymphe; on le trouve en effet en quantité notable dans les EC.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

([1]) Travail exécuté aux Laboratoires de Physiologie de la Faculté des Sciences et de Physiologie de l'École de Médecine et de Pharmacie, Dijon.

([2]) B. BLOOM, I. L. CHAIKOFF et W. O. REINHARD, *Amer. J. Physiol.*, 166, 1951, p. 451.

([3]) B. BORGSTROM, *Acta Physiol. Scand.*, 34, 1955, p. 71.

([4]) J. Y. KIYASU, B. BLOOM et I. L. CHAIKOFF, *J. Biol. Chem.*, 199, 1952, p. 574.

([5]) R. BLOMSTRAND, *Acta Physiol. Scand.*, 34, 1955, p. 1.

([6]) J. FERNANDES, J. H. VAN DE KAMER et H. A. WEIJERS, *J. Clin. Inv.*, 34, 1955, p. 1026.

([7]) G. CLÉMENT et J. F. MEAD, *Proc. Soc. Biol. Med.*, 100, 1959, p. 285.

([8]) J. H. BRAGDON et A. KARMEN, *J. Lipid Research*, 1, 1960, p. 167.

ENDOCRINOLOGIE. — *Cytologie de l'hypophyse du Cyprin* (Carassius auratus *L.*). Note (*) de Mlle **Madeleine Olivereau**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'étude cytologique de l'hypophyse du Cyprin met en évidence cinq types chromophiles; les cellules thyréotropes (TSH) présentent une réaction hypertrophique après injections de ^{131}I et sont cytologiquement et topographiquement distinctes des cellules gonadotropes.

L'adénohypophyse du Cyprin renferme trois principaux types cellulaires [(1), (2), (3)], les volumineux éléments basophiles colorables par l'acide periodique-Schiff (P. A. S.) participant à la fonction gonadotrope [(4), (5)]. Toutefois, d'après leur réaction positive avec le P. A. S., l'aldéhyde fuchsine (A. F.) et le bleu alcian (B. A.) à pH 0,2, Deminatti leur attribue une fonction thyréotrope; elles fixent d'importantes quantités de $^{35}SO_4Na_2$ et sont sans affinité pour la ^{35}S-méthionine [(6), (7)]

Des Cyprins (1 à 4,5 g, longueur de 45 à 71 mm) conservés à 8 ou 23°C, avec un éclairage naturel pendant deux semaines, sont sacrifiés de janvier à mai, les hypophyses fixées au Bouin Hollande sublimé et coupées à 4 μ d'épaisseur.

Leur adénohypophyse comprend le lobe antérieur et le lobe intermédiaire. Le lobe antérieur contient lui-même deux régions cytologiquement distinctes. La région antéro-dorsale est composée en majorité de petites cellules colorables par l'érythrosine, avec un petit noyau irrégulier; elles sont peu granulées et n'offrent aucune disposition particulière, bien qu'elles paraissent similaires aux cellules folliculaires des Salmonidés et des Apodes. Parmi elles, on note quelques petites cellules chromophobes pauvres en cytoplasme, et des cellules anguleuses, souvent triangulaires dont le cytoplasme peu abondant renferme de très fines granulations colorées par le bleu d'aniline, le bleu d'alizarine, le P. A. S., l'A. F. et le B. A. Ces cellules n'ont pas de localisation préférentielle. Le noyau sphérique et clair renferme un nucléole évident. Le rapport nucléo-plasmique est élevé. Elles semblent identiques aux cellules TSH décrites chez l'Anguille (8). Elles sont fortement granulées, indiquant peut-être une faible excrétion hormonale, l'aspect thyroïdien étant celui d'une activité réduite, aux deux températures étudiées (colloïde dense, non vacuolisée, épithélium très plat). Quelques amas de grosses cellules chromophobes sont présents à l'entrée des rameaux neurohypophysaires dans le tissu glandulaire et à la limite des lobes antérieur et intermédiaire. La région médio-ventrale du lobe antérieur contient de grosses cellules colorées brillamment par l'orange G qui paraissent sécréter l'hormone somatotrope. Parmi celles-ci, les îlots de cellules polyédriques, A. F. et P. A. S. avec de gros granules, constituent les éléments gonadotropes. Leur importance est plus marquée chez les Poissons dont

le développement sexuel est plus avancé. Le B. A.-P. A. S. met en évidence deux types de cellules gonadotropes, l'un plus sélectivement coloré par le B. A., toutefois cette distinction n'est pas aussi nette que chez l'Anguille (9) ou le Saumon (10) aux divers stades étudiés.

Le lobe intermédiaire est composé de petites cellules au noyau irrégulier, parfois indenté, au cytoplasme sans affinité nette. Quelques gouttelettes réfringentes orangéophiles sont probablement des lipides liés. Aucune cellule ne réagit positivement avec le P. A. S. Le matériel neurosécrétoire du tissu nerveux est A. F. et B. A. positif.

Ces caractères cytologiques ont été vérifiés sur des hypophyses de Cyprins maintenus à 25°, avec un éclairage artificiel de 12 h par jour, en mars-avril, à Detroit. L'aspect des cellules TSH étudié chez 15 animaux est parfois plus variable, en relation avec une activité thyroïdienne assez hétérogène. L'aspect des cellules gonadotropes est peu homogène, certains animaux présentant une maturation génitale précoce et parfois anormale, avec raréfaction des spermatides, conservation des spermatocytes primaires et présence de spermatozoïdes. Chez 65 Cyprins étudiés, l'histologie cortico-surrénalienne révèle aussi une forte variabilité, retrouvée dans le tissu lymphoïde du rein céphalique, fait récemment signalé (11). Aucune hypothèse ne peut être émise concernant le lieu d'élaboration de l'hormone corticotrope.

Des hypophyses de Cyprins injectés mensuellement pendant 4 mois de doses variées de ^{131}I (10, 20, 50 μc, 0,1, 0,2, 0,5, 1 et 2 mc) ont été mises à notre disposition par W. Chavin et B. Bouwman. Les effets les plus nets concernent la zone dorsale du lobe antérieur. Les cellules TSH sont fortement hypertrophiées et dégranulées, devenant P. A. S., A. F. et B. A. négatives. Le noyau est hypertrophié avec de rares mitoses et amitoses, le nucléole très volumineux. Chez quelques animaux, le cytoplasme contient des vacuoles incolores de taille variable. Les cellules érythrosinophiles paraissent plus petites et moins abondantes, effet dû principalement à leur compression par les cellules TSH hypertrophiées et hyperplasiées; elles sont légèrement dégranulées, fait déjà noté chez l'Anguille (12). Le contrôle histologique sur coupes sériées de la destruction thyroïdienne n'a pas été effectué complètement; il est sûr que les doses les plus faibles n'ont pas réalisé une radiothyroïdectomie, celle-ci étant très difficile à obtenir chez les Poissons [(13), (14), (15)]. Cependant, le trouble fonctionnel paraît suffisant pour entraîner une réponse hypophysaire très marquée, avec disparition des cellules TSH granulées, bien que la vacuolisation soit plus modérée; une dose mensuelle de 50 μc répétée quatre fois suffit à donner une réaction aussi typique que quatre doses de 2 000 μc. Dans la zone plus ventrale du lobe antérieur, les cellules orangéophiles sont parfois plus petites, mais cet effet n'est pas constant. Les cellules gonadotropes ne sont pas nettement affectées, mais les grosses granulations sont souvent moins visibles.

Dans l'hypophyse des Téléostéens, les lobes appelés autrefois *pars anterior* et « Uebergangsteil » ou lobe de transition, s'ils sont distincts cytologiquement, ne doivent plus être séparés physiologiquement; leur ensemble représente la *pars distalis* ou lobe antérieur des Vertébrés supérieurs, puisqu'il est possible d'y identifier des cellules TSH réagissant après injection de doses massives de ^{131}I comme chez l'Anguille ([16]) et le Saumon ([17]) et des cellules gonadotropes. Ces faits seront discutés ultérieurement et comparés aux données obtenues chez d'autres espèces où ces divers types cellulaires n'ont pas la même localisation.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

([1]) W. R. BELL, *Zoologica*, 23, 1938, p. 219-234.
([2]) I. LEVENSTEIN, *Zoologica*, 24, 1939, p. 47-60.
([3]) W. M. SCRUGGS, *J. Morphol.*, 65, 1939, p. 187-213.
([4]) W. M. SCRUGGS, *J. Morphol.*, 88, 1951, p. 441-470.
([5]) W. M. BEACH, *Can. J. Zool.*, 37, 1959, p. 615-625.
([6]) M. DEMINATTI, *Path. Biol.*, 10, 1962, p. 425-428.
([7]) M. DEMINATTI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1510.
([8]) M. OLIVEREAU, *J. Physiol.*, 52, 1960, p. 181-182.
([9]) M. OLIVEREAU et M. HERLANT, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 706-709.
([10]) M. OLIVEREAU et G. J. RIDGWAY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 753.
([11]) E. F. MAHON, W. S. HOAR et S. TABATA, *Can. J. Zool.*, 40, 1962, p. 449-464.
([12]) M. OLIVEREAU, *Anat. Anz.*, 109, 1960-1961, p. 468-478.
([13]) M. OLIVEREAU, *Arch. Anat. Micr. Morph. Exper.*, 46, 1957, p. 39-59.
([14]) K. F. BAKER-COHEN, *Zoologica*, 46, 1961, p. 181-222.
([15]) G. LA ROCHE, C. L. JOHNSON, L. L. ROSENBERG et A. N. WOODALL, *Amer. Zool.*, 2, 1962, p. 422.
([16]) M. OLIVEREAU, *Biol. Med.*, 51, 1962, p. 172-179.
([17]) M. OLIVEREAU et G. LA ROCHE, résultat inédit.

(*Laboratoire de Physiologie de l'Institut Océanographique de Paris* et *Department of Biology, Wayne State University, Detroit.*)

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Évolution des acides aminés libres dans le thymus et dans la bourse de Fabricius pendant l'ontogenèse chez la Poule.* Note (*) de MM. **A. Eugène Pora, Virgil Toma** et **Alexandre Abraham**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La bourse de Fabricius représente, d'après Jolly ([3]), un thymus cloacal des Oiseaux, dont l'évolution est similaire à celle de la glande cervicale. Les transformations biochimiques qui se produisent pendant l'involution normale ou accidentelle de cette glande annexe sont inconnues.

Dans des travaux antérieurs, nous avons démontré que le nombre des acides aminés libres du thymus des rats blancs diminue pendant son involution normale ou pendant l'involution provoquée par un traitement de corticostéroïdes [([1]), ([4])].

Dans la Note présente, nous avons suivi l'évolution des acides aminés libres dans le thymus et dans la bourse de Fabricius chez la Poule pendant son ontogenèse, de l'embryon de 20 jours jusqu'à la Poule de 20 mois.

Les acides aminés libres ont été identifiés par chromatographie sur papier ([2]).

Les observations montrent que le thymus est déjà morphologiquement développé chez l'embryon de 20 jours. Dans un tel thymus, nous avons constaté la présence de huit acides aminés, qui se trouvent aussi dans la bourse de Fabricius (deux : méthionine et phénylalanine, s'y trouvent toutefois en quantité moindre) (tableau I).

Chez les animaux jeunes, mâles et femelles, le nombre d'acides aminés libres augmente jusqu'à l'âge de 6 mois, tant dans le thymus que dans la bourse de Fabricius. Les acides aminés libres basiques (arginine, lysine, ornithine), qu'on ne trouve chez les poussins qu'à partir de l'âge de 5 jours, et qui se trouvent à une concentration élevée dans des nucléohistones, ont un rôle important dans la synthèse des nucléoprotéines. Par leur présence, on peut supposer qu'il y a une synthèse des nucléoprotéines dans la phase active de ces glandes. Nous avons fait une observation similaire sur les rats blancs âgés de 20 à 30 jours ([1]).

En ce qui concerne les animaux plus âgés, nous avons trouvé une involution fonctionnelle de la bourse de Fabricius, marquée par une diminution du nombre des acides aminés.

Nous avons eu des observations identiques sur des animaux (âgés de 6 mois) qui ont été gardés dans des conditions d'existence précaires. L'état atrophique de ces animaux est marqué par un poids réduit (de 50 % moindre que le poids normal), par une quantité d'hémoglobine diminuée (52 % de la quantité normale) et par un nombre réduit d'érythrocytes (2 700 000 par millimètre cube). Les volumes du thymus et de la bourse de Fabricius de ces animaux étaient très réduits.

TABLEAU I.

Acides aminés libres présents (+) ou absents (—) dans les glandes (en 10 µl extraits de tissu).
Th, thymus; Fb, bourse de Fabricius.

	Poussins.											
	Embryon 20 jours		5 jours		6 mois mâles		6 mois femelles		6 mois femelles atrophiques		20 mois mâles (âgés)	
Acides aminés.	Th.	Fb.	Th.	Fb.	Th.	Fb.	Th.	Fb.	Th.	Fb.	Th.	Fb.
Cystine et cystéine...	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
R_f 0,08........	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—
Lysine.............	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Arginine...........	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Asparagine.........	—	—	—	—	tr.	+	—	—	—	—	—	—
Ornithine..........	—	—	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
Serine.............	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide aspartique....	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Glycine............	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide glutamique...	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Alanine............	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Proline............	—	—	—	—	tr.	tr.	+	+	—	—	—	—
Tyrosine...........	—	—	tr.	tr.	+	+	+	+	—	—	—	—
Méthionine........	+	tr.	+	tr.	+	+	+	+	+	+	+	+
Phénylalanine......	+	tr.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Leucine...........	—	—	tr.	tr.	+	+	+	—	—	—	—	—
TOTAL.........	8	6^{+2}	11^{+2}	10^{+3}	14^{+2}	14^{+1}	13	12	10	10	10	10

Conclusion. — Les acides aminés libres contenus dans le thymus et dans la bourse de Fabricius pendant l'ontogenèse de la Poule sont les mêmes. Nous retrouvons aussi cette caractéristique biochimique dans les états atrophiques des animaux. De ce parallélisme, il ressort que les fonctions du thymus et de la bourse de Fabricius chez la Poule sont sans doute assez semblables pendant toute l'ontogenèse.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) A. ABRAHAM, A. E. PORA et V. TOMA, *J. Physiol.*, Paris, 53, nº 2, 1961, p. 241-242.

(2) A. FEDOROVA et S. A. KONIKOVA, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 120, nº 4, 1950, p. 737-739.

(3) JOLLY, cité par P. GRASSÉ, *Traité de Zoologie*, 15, 1950.

(4) A. E. PORA, V. TOMA, I. OROS et A. ABRAHAM, *Revue de Biologie*, Bucarest, 1962 (sous presse).

(*Chaire de Physiologie animale, Université de Cluj, Roumanie.*)

BIOLOGIE. — *Sur le fonctionnement de l'ovaire chez la Guêpe Poliste. Détermination du temps de croissance ovocytaire* (Polistes gallicus *L. et* P. nimpha *Christ.*). Note (*) de M. **Alain Strambi**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

On sait ([1]) que chez le Poliste, la fécondité des fondatrices varie beaucoup selon les individus. Dans cette étude, pour diminuer l'amplitude des variations, on ne s'adresse qu'à des sujets α (dominants) ou isolés, de fécondité normale, et en l'absence d'ouvrières et de couvain larvaire. D'autre part, nous opérons dans des périodes où la ponte reste stable, de manière à analyser le fonctionnement ovarien sous sa forme *stationnaire*.

Les ovaires sont disséqués dans le liquide de Ringer ou le sérum physiologique de P. Joly ([2]). Chaque ovariole est ensuite débarrassé de sa gaine péritonéale, porté sur une lame de verre, puis examiné à la loupe binoculaire.

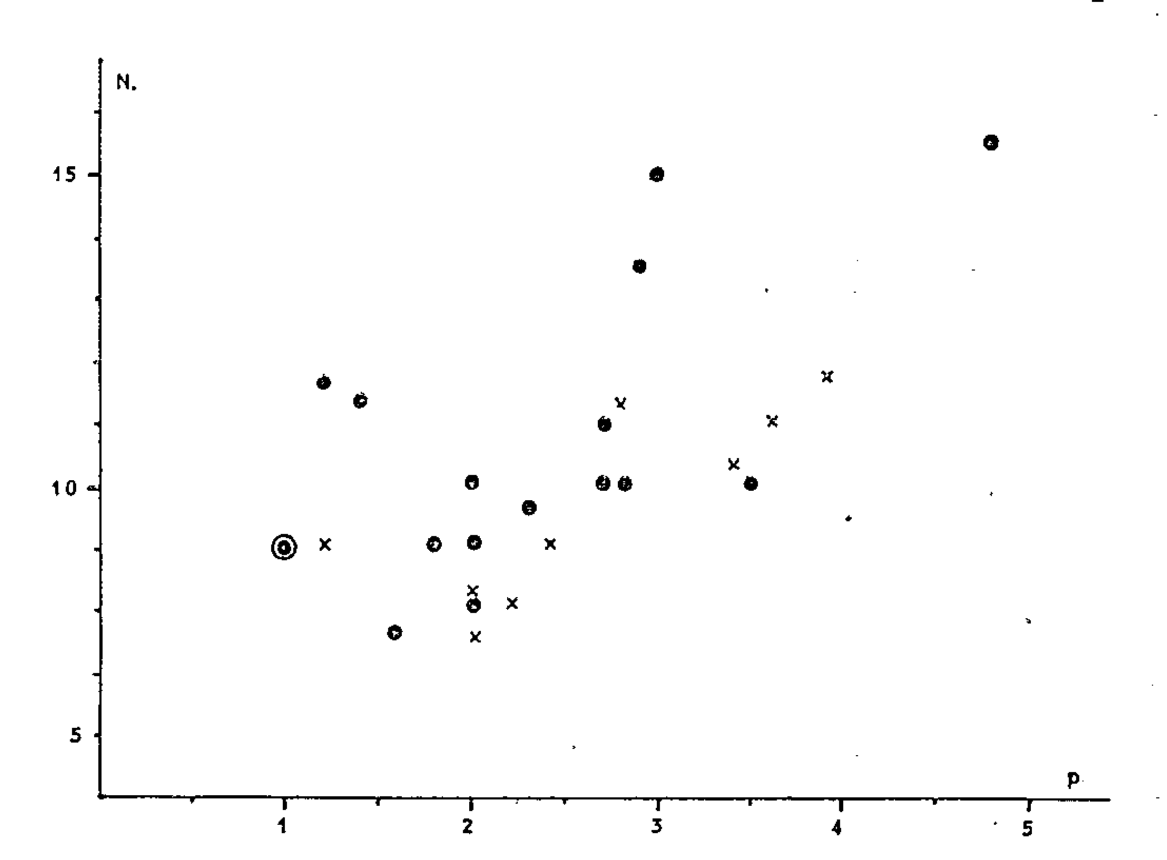


Fig. 1. — Corrélation entre la fécondité et le nombre moyen d'ovocytes.
p, cadence moyenne journalière de ponte;
N, nombre moyen d'ovocytes par ovariole.
● *P. gallicus;* × *P. nimpha.*

On trouve trois ovarioles par ovaire, quelquefois quatre, plus rarement deux, quand ils sont asymétriques. Du type polytrophique, les ovarioles sont tous semblables. On admet, qu'ils fonctionnent simultanément et identiquement.

Le nombre N des ovocytes varie corrélativement à la fécondité *p*, mais on remarquera que la valeur du coefficient *r* (0,57, T. S.) reste faible.

Suivant la méthode de P. Joly ([2]), nous avons dressé la courbe de croissance des ovocytes (*courbe ovarienne individuelle*). Quand la fécondité augmente (*fig.* 2), le nombre des ovocytes, donc celui des rangs Rg, s'élève

et, comme leur longueur L (évaluée en microns) varie toujours entre les mêmes limites extrêmes, la courbe s'allonge.

L'ovocyte peut devenir œuf ou dégénérer. La dégénérescence frappe normalement les éléments distaux de la chaîne ovocytaire.

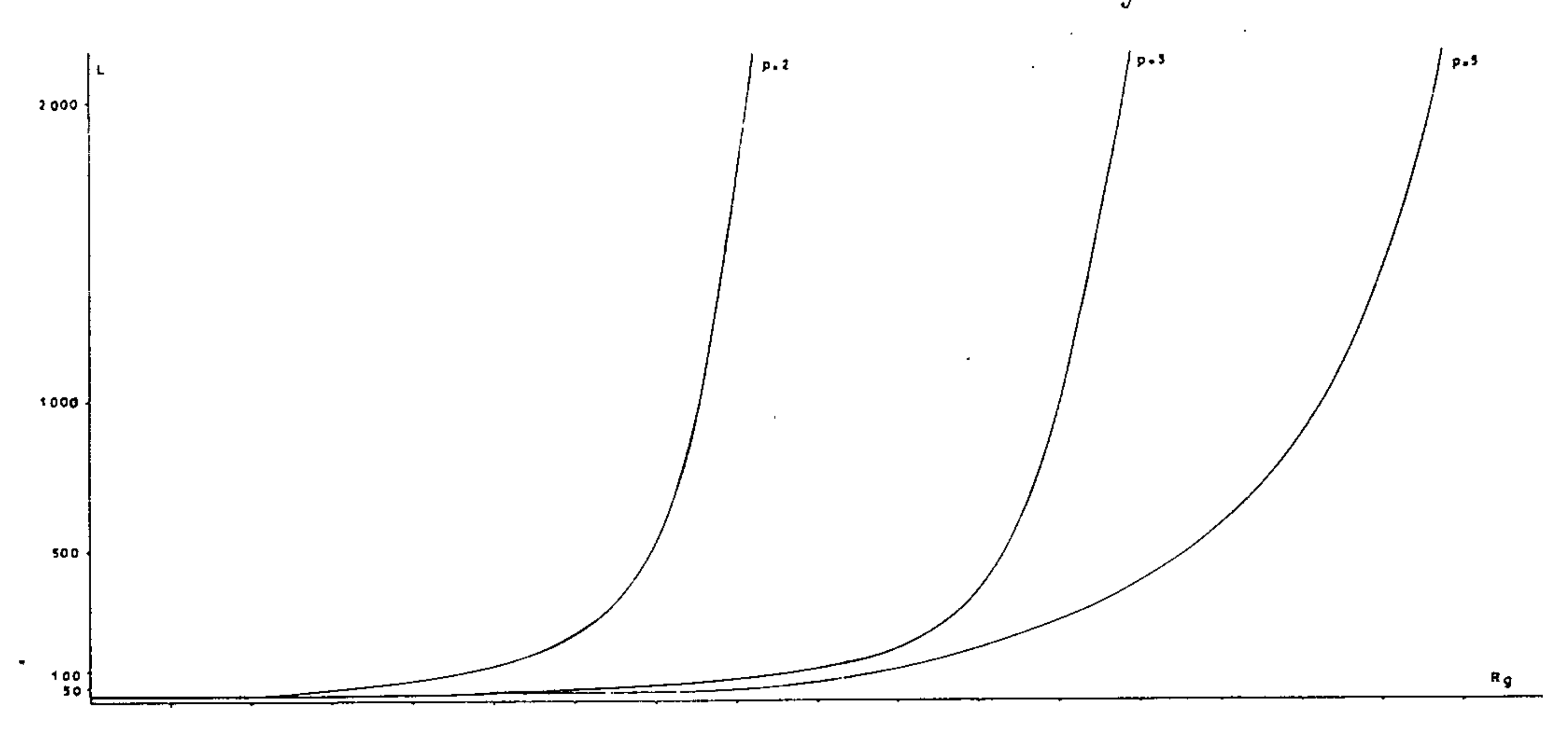


Fig. 2.

La fécondité dépend du débit du germarium *g*, de la cadence de l'ovosorption *d* et du temps de croissance des ovocytes C.

Nous avons cherché à évaluer ce dernier paramètre.

Principe. — Soit un ovocyte de taille L_1 à l'instant t_1. Après un temps $t_2 - t_1$, il atteindra la taille L_2. Sur la courbe ovarienne individuelle, elle correspond à un gain de rangs $Rg_2 - Rg_1$. Comme on connaît le nombre moyen d'ovocytes par ovariole N, le temps de croissance sera donné par $C = N(t_2 - t_1)/(Rg_2 - Rg_1)$.

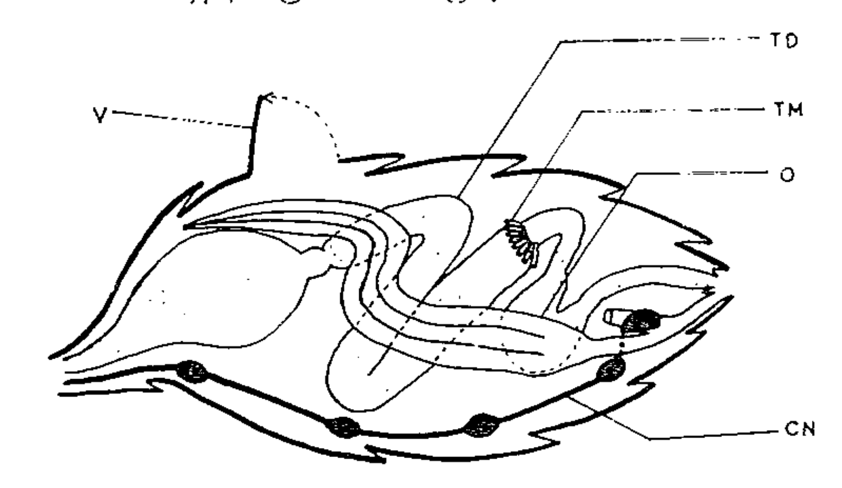


Fig. 3.
TD, tube digestif; TM, tubes de Malpighi (sectionnés); O, ovaire gauche; CN, chaîne nerveuse; V, volet.

Technique. — A l'instant t_1, on résèque, par une ouverture pratiquée sur le deuxième tergite abdominal (*fig.* 3), des portions proximales d'ovarioles et l'on mesure, au micromètre, la longueur de leurs ovocytes. A l'instant t_2, la guêpe est sacrifiée, et les ovocytes qui subsistent dans les parties distales sont, à leur tour mesurés de la même manière. A partir des ovarioles intacts, on dresse la courbe ovarienne.

On constate (*fig.* 4), aux erreurs d'expériences près, que le temps de croissance des ovocytes varie sensiblement avec la température. L'élaboration de l'œuf demanderait une douzaine de jours à 33°C, alors qu'à 24°C il en exigerait près du double.

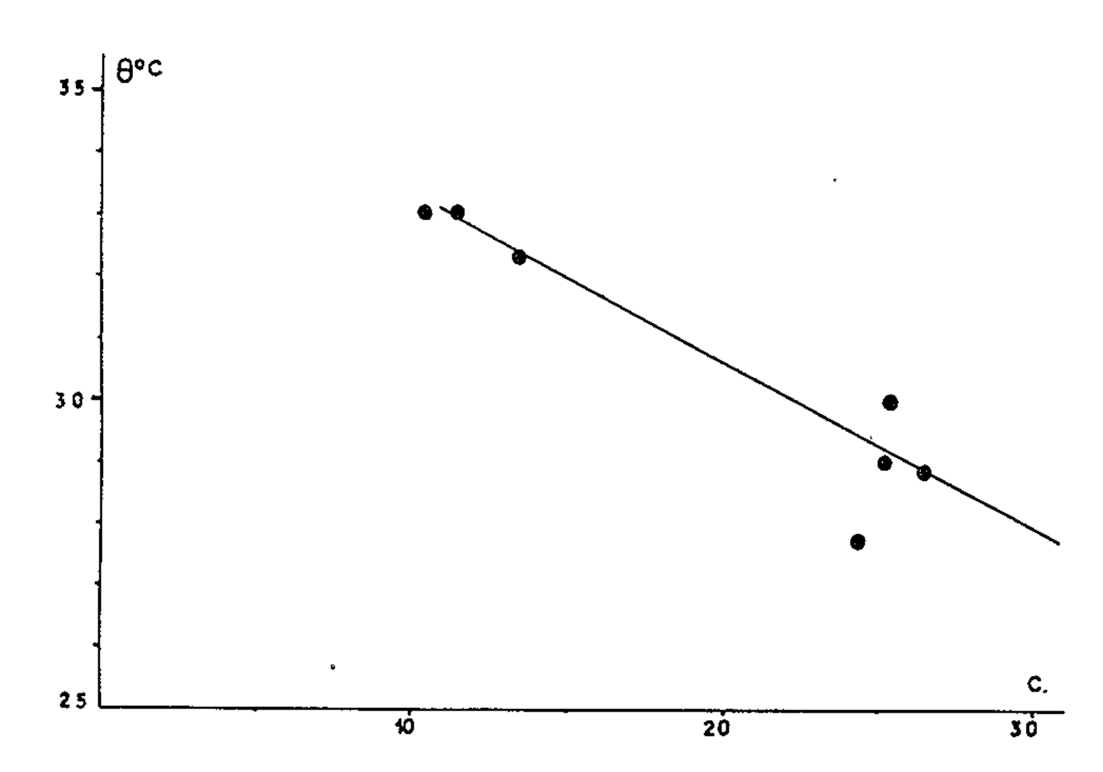


Fig. 4. — Temps de croissance des ovocytes
dans deux groupes de guêpes soumis à des températures différentes.
θ, moyenne pondérée des températures; C, temps de croissance des ovocytes, en jours.

Dans un ovariole, le nombre d'ovocytes visibles est égal au produit de g par le temps C; ce qui revient à C = N. Si C était constant, N serait directement proportionnel à g. Or nous avons vu que la valeur de la corrélation r n'est que de 0,57. Il s'ensuit que l'augmentation du débit du germarium doit sans doute s'accompagner d'une accélération de la vitellogenèse.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) J. Gervet, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 130.

(2) P. Joly, *Arch. Zool. Exp.*, n° 84, 15 avril 1945.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,
105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude comparée des effets provoqués par la régénération intensive et l'ablation des pédoncules oculaires sur la mue et la croissance de* Pachygrapsus marmoratus (Fabricius). Note de Mme **Geneviève Vernet-Cornubert**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une Note précédente [1] nous avons confirmé les observations de Stockard [2] : les Crustacés décapodes dont on enlève toutes les pattes ambulatoires et qui les régénèrent, muent plus rapidement que les individus normaux; mais nous avons alors admis, sans les vérifier, les résultats de Emmel [3] selon lesquels les jeunes crustacés ont au contraire un rythme de mue plus lent lorsqu'ils sont privés de lurs péréiopodes.

On sait aussi que la glande X située dans le pédoncule oculaire des Crustacés décapodes secrète une hormone inhibitrice qui agit sur la glande Y en empêchant la production d'hormone de mue. Il suffit donc d'enlever les glandes X (ou les pédoncules oculaires) pour que le rythme des mues soit accéléré. C'est en particulier le cas pour le crabe *Pachygrapsus marmoratus* (*Fabricius*) [4] que nous avons choisi ici comme animal d'expérience.

Nous avons essayé de comparer les deux phénomènes générateurs d'une accélération du rythme des mues, d'une part la régénération intensive, d'autre part l'ablation des pédoncules oculaires.

Plusieurs lots d'animaux ont été mis en élevage.

Le premier était constitué par des bêtes témoins. Le deuxième contenait des crabes privés de tous leurs péréiopodes; ils les régénéraient à la mue qui suivait l'amputation et les pattes étaient à nouveau enlevées deux jours après l'exuviation.

Le troisième lot était fait d'individus épédonculés. Le quatrième enfin était formé de crabes auxquels on avait enlevé à la fois les pédoncules oculaires et les péréiopodes; comme dans le deuxième lot ces animaux étaient à nouveau privés de leurs pattes locomotrices après la mue au cours de laquelle ils les avaient régénérés.

Les individus des quatre lots ont été élevés dans les mêmes conditions de température; ils ont été gardés en eau courante et nourris régulièrement.

L'observation et la comparaison de ces quatre lots nous ont conduite aux résultats suivants :

Premier lot. — Les jeunes individus muent souvent; le rythme des mues se ralentit ensuite avec l'âge et le taux de croissance diminue parallèlement. Les femelles pubères pondent plusieurs fois et ne muent généralement pas entre les pontes successives.

Deuxième lot. — Chez les très jeunes individus (largeur de la carapace inférieure à 5 mm) nous avons décelé un léger ralentissement du rythme des mues par rapport à celui des animaux témoins de même taille; encore n'est-il pas certain que l'écart soit significatif, le nombre des individus observés n'étant pas suffisant pour pouvoir s'en assurer par voie statistique. On peut en tout cas affirmer que l'ablation simultanée de tous les péréiopodes suivie de régénération, n'entraîne pas une accélération du rythme

des mues chez les jeunes crabes. De même les taux de croissance de ces animaux restent très proches de ceux des animaux témoins de même taille.

Lorsqu'on enlève les péréiopodes à de jeunes *Pachygrapsus marmoratus* d'une largeur supérieure à environ 5 mm, on constate au contraire une accélération du rythme des mues, accélération d'autant plus marquée que les crabes sont plus âgés; par contre le taux de croissance diminue. Les femelles qui deviennent ovigères (5) muent entre leurs pontes successives.

Tous les animaux de ce lot ont régénéré leurs péréiopodes à chaque mue.

Troisième lot. — Nous avons déjà étudié les effets de l'ablation des pédoncules oculaires sur la mue et la croissance de *Pachygrapsus marmoratus* (4); nous avons cependant préféré refaire l'expérience afin que les individus des quatre lots soient élevés exactement dans les mêmes conditions.

Les jeunes crabes présentent un rythme de mue légèrement accéléré; chez les bêtes plus âgées cette accélération est très accentuée et est accompagnée d'une augmentation du taux de croissance. Les femelles ovigères muent avec leurs œufs attachés à l'exuvie.

Quatrième lot. — Malgré la forte mortalité constatée chez les animaux amputés simultanément de leurs pattes et des pédoncules oculaires, quelques résultats ont pu être dégagés : *a.* le rythme des mues est comparable à celui du lot 3; *b.* la croissance est légèrement moins importante que dans le lot 3 mais beaucoup plus forte que dans les lots 1 et 2; *c* les femelles qui sont opérées à l'état ovigère muent avec leurs œufs comme celles du lot 3.

Les mues ont toujours été suivies de régénération.

Conclusion. — I. Les deux phénomènes responsables d'une accélération du rythme des mues présentent une analogie : ils n'interviennent pas ou peu chez les très jeunes individus; les animaux juvéniles épédonculés ou soumis à une régénération intensive ont des cycles de mue analogues à ceux des crabes témoins de même taille. Par contre, aussi bien la régénération intensive que l'épédonculation agissent sur les animaux plus âgés, le raccourcissement des intermues étant d'autant plus important que l'animal en expérience est plus grand.

II. Cependant les deux phénomènes divergent sur certains points :

a. les femelles ovigères épédonculées muent avec leurs œufs et interrompent l'incubation. En revanche les femelles soumises à une régénération intensive muent entre leurs pontes mais intercalent ces exuvies supplémentaires entre une éclosion et la ponte suivante;

b. les animaux privés à la fois de leurs pédoncules oculaires et de leurs péréiopodes ont un cycle de mue analogue à celui des animaux seulement épédonculés; les deux effets ne s'additionnent pas. Il semble que le cycle

de la mue soit raccourci au maximum chez les animaux sans pédoncules oculaires et qu'aucune influence supplémentaire ne puisse intervenir;

c. la croissance, plus forte chez les spécimens épédonculés que chez les témoins, est au contraire plus faible que la normale chez les animaux qui régénèrent. Il est probable que les processus de régénération entravent la croissance en drainant les possibilités métaboliques de ces individus. Cela expliquerait également que la croissance des crabes privés à la fois des pédoncules oculaires et des péréiopodes fut un peu plus faible que celle des animaux uniquement épédonculés.

Il est donc permis de conclure finalement que si croissance et mue semblent être deux phénomènes étroitement liés, ils peuvent cependant être séparés sous certaines influences, l'un des phénomènes étant ralenti tandis que l'autre est accéléré.

Les expériences en cours essaieront de relier ces phénomènes avec le déterminisme hormonal de la mue et de la croissance.

(1) G. VERNET-CORNUBERT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2268.

(2) C. R. STOCKARD, *Amer. Naturalist*, 42, 1908, p. 140.

(3) V. E. EMMEL, *36th Ann. Rep. Comm. Inland Fisch.*, Rhode-Island, 1905, p. 258.

(4) G. VERNET-CORNUBERT, *Arch. Zool. exp. gén.*; 96, 1958, p. 101.

(5) Dans la Note précédente nous avions relaté que les femelles qui commencent à régénérer intensivement avant la période de ponte, régénèrent mais ne deviennent pas ovigères. Si, au contraire, la première ablation des péréiopodes coïncide avec l'époque de la ponte, cette dernière se produit normalement.

(Faculté des Sciences de Montpellier, Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N.)

A 16 h 10 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **Lucien Plantefol**, l'Académie adopte le texte ci-dessous d'une lettre à M. le Ministre de l'Éducation Nationale :

« L'Académie des Sciences s'est intéressée activement, voici deux ans, au problème de la formation scientifique du Médecin. Mise au courant de l'état aigu de ce problème, elle pense devoir faire connaître son avis sur les décisions qui ont été prises et sur celles qu'il faut prendre.

« La loi relative aux enseignements médicaux, conduisant à restreindre d'une année la durée des études médicales, a diminué considérablement le temps consacré aux Sciences fondamentales : au début des études, on a télescopé, en une seule année, les enseignements qui se donnaient jusqu'alors en deux ans : la matière de l'ancien P. C. B. devenu examen A, et celle de l'ancienne première année de médecine, devenue examen B. C'était une solution qui ne pouvait, qui ne peut être viable et contre les dangers de laquelle l'Académie a justement protesté.

« Matériellement réalisable dans les Universités de province, cette solution n'avait pu être appliquée à la Faculté de Médecine de Paris, qui ne pouvait recevoir simultanément deux promotions de futurs médecins — l'une normale, sortant des examens du P. C. B., restreinte grâce à eux —, l'autre, venant directement du Baccalauréat, ouverte donc à tous ceux qui voudraient faire de la Médecine. Aussi, par décret de l'Éducation Nationale, le régime ancien s'était-il en fait trouvé conservé provisoirement à Paris. Une expérience se trouvait donc instituée, mettant en comparaison les deux régimes — et l'on pouvait espérer qu'au terme de cette expérience, la raison l'emporterait.

« Or une décision du Conseil d'État vient de déclarer illégale cette dérogation parisienne à la loi et de réclamer l'application exacte à la Faculté de Médecine de Paris de la loi sur les enseignements médicaux. Mais les conditions matérielles n'ont pas changé à la Faculté de Médecine de Paris.

« Les renseignements diffusés par la presse sont les suivants : on s'inscrit actuellement à la Faculté des Sciences pour l'examen A, mais on subira déjà cet examen scientifique dans quatre mois. D'ici là la Faculté de Médecine aura préparé les locaux nécessaires pour accueillir en vue de l'examen B tous ces mêmes étudiants, tous, puisque l'examen A n'intervient plus pour trier les candidats. Ainsi on étendrait à Paris le régime qui a fonctionné en province, sans tenir compte de l'expérience faite.

« Voici pourtant les résultats, au moins tels qu'ils apparaissent sous la forme des succès aux examens A et B de l'année télescopée, c'est-à-dire les résultats des diverses Facultés de province. Au maximum 14 % des candidats reçus, au minimum 4 %, et l'on peut penser qu'environ 80 % des candidats auront déjà allongé d'une année le plan d'études qu'on avait voulu raccourcir. Par là-même déjà, la réforme a échoué.

« En comparaison de ces rendements, il faut considérer ceux qu'assure le régime de l'Université de Paris : au moins 60 % de reçus, rendement excellent pour une année propédeutique qui a pour mission non seulement de donner les bases scientifiques, qu'elle donne, mais aussi d'effectuer le triage nécessaire parmi les candidats tout venant.

« Si l'on joint à cela les rapports qui disent que les étudiants sont épuisés par un effort auquel la plupart ne sont pas préparés, que, bourrés de cours et de travaux pratiques — 900 heures dans l'année — ils ne « savent » pas ce qu'ils ont appris, il semble impossible qu'on veuille poursuivre de propos délibéré la désorganisation de la formation médicale.

« Il est de notre devoir de défendre l'enseignement scientifique de base sans lequel la médecine n'est pas possible. Après l'expérience qui est terminée et dans le désarroi actuel, l'Académie des Sciences affirme que l'intérêt national exige qu'on fasse retour, dans toutes les Universités de France, à une propédeutique scientifique analogue à celle de Paris, seule compatible avec les conditions intellectuelles des étudiants et avec les exigences de la profession médicale. »

La séance est levée à 16 h 35 m.

L. B.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 15 mai 1961.)

Note présentée le 8 mai 1961, de MM. *Maurice Gomel* et *Henri Lumbroso*, Sur l'asssociation du pyrrole avec la pyridine et ses dérivés méthylés. Étude par polarisation diélectrique :

Page 3040, dans le tableau II, au-dessous de $(M_A + M_B)p_X$, *au lieu de* 307 cm³, 375 et 375, *lire* 307 cm³, 340 et 230.

(*Comptes rendus* du 29 janvier 1962.)

Note présentée le même jour, de Mme *Jacqueline Barassin* et M. *Henri Lumbroso*, Sur l'association de quelques pyridine-alcanols-ω. Étude par polarisation diélectrique :

Page 864, paragraphe 3, 1re ligne, *au lieu de* [voir (5)], *lire* [voir (2)].
» 865, 20e ligne, *au lieu de* Py-CH_2OH...NC_5H_4N, *lire* Py-CH_2OH...NC_5H_4-CH_2OH.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 OCTOBRE 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

M. **PIERRE TARDI** (*) rend compte à l'Académie des cérémonies célébrées les 12 et 13 octobre par l'Académie des Sciences de Bavière à Munich à propos du centième anniversaire de la création de l'Association internationale de Géodésie en 1862 par le Général allemand Baeyer.

Cette commémoration, n'ayant pu être célébrée à Potsdam, a eu lieu à Munich. Aucune des Nations de l'Est de l'Europe n'y a participé, mais la plupart avaient envoyé des adresses écrites de félicitation.

Au cours de l'exposé qu'on lui avait demandé de faire sur les cent années d'activité de l'Association internationale de Géodésie, M. Tardi n'a pas manqué de rappeler le rôle joué par la France et plus particulièrement par l'Académie des Sciences dans la coopération internationale pour la détermination des dimensions et de la forme de la Terre, aussi bien au XVIIIe siècle (missions dites « des Académiciens français » au Pérou et en Laponie) qu'au début du XXe siècle quand il s'est agi de reprendre sur des bases nouvelles l'ancienne mission du Pérou.

La Délégation nommée par l'Académie pour la représenter comprenait MM. Georges Poivilliers, Pierre Tardi, Jean Coulomb et André Gougenheim.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

M. **JEAN LECOMTE** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de rendre compte à l'Académie de la mission de la représenter au Congrès international sur la Structure moléculaire et la Spectroscopie, qui s'est tenu à Tokyo du 10 au 15 septembre 1962. C'était la première fois qu'une réunion internationale sur ce sujet se plaçait en Extrême-Orient et elle a constitué un grand succès pour son organisateur, le Professeur S. I. Mizushima. Plus de 900 participants ont assisté à environ 280 communications, qui se trouvaient réparties en quatre sessions parallèles, afin de ne pas prolonger le Congrès en dehors du temps prévu.

Lors de notre première visite au Japon, en 1955, pendant laquelle nous avions donné des conférences dans les Universités de Tokyo, Kyoto,

Nagoya et Osaka, il n'existait qu'un nombre très restreint de centres de Recherches de Spectroscopie moléculaire, pourvus d'ailleurs de peu d'instruments, généralement de fabrication étrangère. Mais le nombre des auditeurs, qui avaient assisté à nos exposés, ne laissait aucun doute sur l'intérêt que suscitaient les problèmes que nous exposions.

Cette fois, le nombre considérable de participants japonais indique, à lui seul que la situation s'est complètement renversée. La Spectrométrie ultraviolette, la Spectrométrie infrarouge, la résonance nucléaire magnétique, l'étude des microondes se trouvent maintenant utilisées par un grand nombre de chercheurs japonais, aussi bien dans l'Université que dans l'Industrie, et la variété des sujets traités — avec, dans la grande majorité des cas, des Communications apportant des résultats nouveaux et intéressants ou des applications inédites de ces techniques — peut apparaître même surprenante, étant donné le niveau assez bas, qui correspondait à la situation en 1955.

Depuis sept ans, l'enseignement de ces matières s'est développé d'une manière prodigieuse dans la plupart des Universités japonaises et aussi des Centres techniques. Parallèlement, l'industrie japonaise a fourni un effort considérable pour construire les appareils nécessaires, d'abord en les copiant sur des modèles étrangers, et ensuite en y introduisant, au bout d'un temps très court, des modifications et des améliorations, dont nous avons pu apprécier et admirer l'ingéniosité. C'est ainsi que les chercheurs japonais peuvent disposer maintenant de toute une gamme de spectrographes infrarouges, construits dans leur pays, permettant l'étude de cette vaste région spectrale, depuis le visible jusqu'à des longueurs d'onde de plusieurs centaines de microns, et donnant des résultats qui nous ont semblé corrects, si l'on en peut juger d'après la teneur des communications du Congrès. Inutile de dire que, de même que pour d'autres instruments scientifiques — par exemple pour les microscopes électroniques ou l'étude de la diffraction des électrons — les prix de vente de ces spectrographes restent généralement au plus égaux à la moitié de ceux que fabrique l'industrie américaine. Celle-ci, d'ailleurs, pour ne pas perdre ce marché de plus en plus important, a consenti une série d'arrangements et d'octrois de licences.

On peut, sans exagération, déclarer que la presque totalité des meilleurs adeptes, dans le monde entier, de la Spectroscopie moléculaire, malgré les difficultés de transport, s'était donné rendez-vous à Tokyo. A côté d'une proportion de scientifiques japonais de 85 à 90 %, la délégation des États-Unis a dépassé une cinquantaine de personnes; la Grande-Bretagne et les Dominions se trouvaient représentés par un nombre sensiblement plus faible, comprenant leurs meilleurs spécialistes. Malheureusement, la participation de la France a été réduite à quatre personnes avec seulement six communications, y compris un exposé général qui

nous avait été demandé. Quoique désigné par l'Académie des Sciences pour la représenter, la Direction générale des Relations culturelles du Ministère des Affaires étrangères n'a pas pu prendre à sa charge les frais de notre transport, malgré deux appels successifs de nos Secrétaires perpétuels. Ainsi que notre Président l'a indiqué, après d'autres, il est anormal que l'Académie ne dispose pas de fonds pour envoyer ses représentants en France ou à l'étranger et pour inviter des personnalités étrangères à venir en France. Les frais de déplacement des quatre Français présents au Congrès ont été fournis, pour l'un par la Direction générale des Relations culturelles; pour moi-même, par l'Union internationale de Chimie, en raison des réunions de Commissions, dont il sera question plus loin, et, pour les deux derniers, par des organismes divers français ou étrangers. Nous nous permettons de recommander la généralisation des listes de participants, établies par exemple par les Comités Nationaux scientifiques français et homologuées par notre Compagnie, au lieu de laisser agir, dans la formation des délégations françaises à l'étranger, les appuis divers, qui ne jouent pas toujours en faveur des meilleurs candidats. L'exemple du Congrès de Tokyo montre qu'il serait désirable que tous les organismes français, disposant de fonds pour l'envoi de missions, en France ou à l'étranger, ne prennent leur décision qu'après consultation de la liste approuvée par l'Académie.

Nous avons profité de notre déplacement au Japon pour participer à deux Congrès aux États-Unis : l'un à Cincinnati (Ohio), sur l'infrarouge lointain du 21 au 24 août et l'autre à Meriden (New Hampshire), « Gordon Conference » pour la Spectroscopie moléculaire, du 27 au 31 août, tous les deux sur invitations, avec une participation limitée à 100 personnes. Nous rappelons que nous avons fondé, en 1949, avec notre collègue Alfred Kastler, le Groupe européen de Spectroscopie moléculaire, dont les assises se sont tenues, depuis lors, régulièrement avec un nombre croissant d'auditeurs, tous les deux ans (années impaires), dans diverses villes universitaires européennes. Devant ce succès, les Américains ont institué, depuis 1956, tous les deux ans (années paires), dans le cadre des « Gordon Conferences », des réunions de spectroscopie moléculaire avec des sujets limités. La Conférence de Tokyo s'inscrivait en dehors de ces normes régulières.

Nous avons aussi participé à Tokyo, avant la Conférence, aux travaux de la Commission de Structure moléculaire de l'Union Internationale de Chimie et de la Commission Triple pour la Spectroscopie, dont nous faisons partie, pour la première comme membre titulaire et, pour la seconde, comme membre correspondant. Dès le mois de janvier de cette année, nous nous étions mis en rapport avec la Direction générale des Relations culturelles, en lui proposant de profiter de notre déplacement au Japon pour donner quelques conférences dans diverses Universités,

afin de reprendre des contacts ébauchés en 1955. Cette suggestion n'a pas été retenue, car, d'une part, on a craint la saturation des auditeurs après le Congrès de Tokyo, et, d'autre part, le mois de septembre ne correspondrait pas à une époque favorable pour prendre des contacts universitaires. Néanmoins, nous devons signaler que plusieurs collègues anglais ou américains ont donné des conférences, après la fin du Congrès, soit à Tokyo, soit en province, comme celles que nous avions proposées.

Nos Confrères peuvent être intéressés à savoir que cinq membres de la « Royal Society », conduits par le Vice-Président Sir Lindor Broen, se trouvaient invités à rendre à l'Académie de Peking la visite que des délégués chinois avaient faite l'année dernière à Londres. Il s'agit, d'après nos renseignements, d'une initiative non gouvernementale. Deux collègues britanniques, spectroscopistes de talent, avec lesquels nous entretenons les meilleures relations depuis de nombreuses années, faisaient partie de cette délégation. D'après les nouvelles que nous avons recueillies à notre passage en Birmanie, les cinq membres de la Royal Society ont visité aussi, en dehors de Peking, Tientsin, Shanghaï et Hangshow. Ils ont donné, en Chine, diverses Conférences, en laissant de côté les questions de Physique nucléaire, pour lesquelles la délégation ne comportait pas de spécialiste. L'opinion du Vice-Président de la « Royal Society » sur cette visite se résume de la manière suivante : il n'existe qu'un nombre assez restreint de scientifiques qualifiés, en face desquels se trouvent, séparés par un large fossé, une foule innombrable de jeunes, enthousiastes, mais inexpérimentés. Les uns et les autres semblent remarquablement au courant de l'état des questions scientifiques à l'étranger; mais, pratiquement, on ne poursuit que peu de recherches au moins dans les domaines où les membres de la délégation se montraient compétents, en raison des grandes difficultés qui se rencontrent et, en particulier, à cause du surpeuplement des Universités. Des efforts considérables sont faits pour sortir d'une situation, qui, suivant l'opinion du Vice-Président, chef de la Délégation, ressemblerait à celle de la Russie d'avant 1939.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Vienne, Autriche, le 11 octobre 1962, de M. **Erich Tschermak von Seysenegg**, Correspondant pour la Section d'Économie rurale. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances.

NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur Charles Jacob, *Membre de la Section de Géologie* (*), par M. **Pierre Pruvost.**

Le 13 août 1962, notre Confrère **Charles Jacob**, s'est éteint doucement, en son domicile parisien de la place du Panthéon, à l'âge de 84 ans. Il nous a quittés pendant la période estivale où la grande ville et même notre Académie mènent une vie ralentie. C'est la raison pour laquelle l'hommage que notre Compagnie rend à sa mémoire fait un écho retardé au deuil qui l'a profondément atteinte.

Comme trois autres de nos Confrères très regrettés que la mort vient de nous ravir, Charles Jacob avait ici siégé plus de 30 ans et avait présidé nos séances : c'est dire qu'il était à nos yeux nimbé du prestige et du respect que nous dédions à ceux d'entre nous qui se sont dévoués à cette charge. Quant aux géologues français, ils ont perdu cet été celui qui fut leur chef; aussi leur émotion s'est-elle jointe à la nôtre.

Né le 19 février 1878 à Annemasse, il aimait à rappeler ses attaches savoyardes. Il ne les tenait que de sa mère, car son père, technicien à l'équipement du Chemin de fer P. L. M., était originaire du plateau de Langres, mais avait fondé son foyer à Thonon, alors qu'il construisait les lignes de Savoie. Pensionnaire au Lycée de Grenoble, le jeune Charles Jacob y fit de brillantes études qui devaient le conduire, en 1898, à opter pour l'École Normale Supérieure, ayant été reçu à la fois au concours d'entrée de cette École et à celui de l'École Polytechnique. En 1902, il en sortait classé premier au concours de l'Agrégation.

Un de ses maîtres, le minéralogiste F. Wallerant, est responsable d'avoir fait de ce jeune professeur un géologue, car il le recommanda à Wilfrid Kilian qui le prit comme préparateur à la Faculté des Sciences de Grenoble et l'initia à la recherche. Charles Jacob débutait ainsi dans un des milieux géologiques les plus vivants de province et retrouvait les chères montagnes qui avaient encadré son enfance. Pendant sept ans, il prépara sa Thèse de Doctorat sous la direction d'un des meilleurs géologues de l'époque; c'est à Grenoble aussi qu'il se lia d'amitié avec son cadet Paul Fallot.

A cette époque, Emmanuel de Margerie avait entrepris la traduction française de l'œuvre fondamentale d'Édouard Suess, *La face de la Terre* et le jeune agrégé y fut associé.

Une fois Docteur ès sciences en 1909, et après un bref passage, comme Maître de Conférences, à la Faculté de Bordeaux où il enseigna trois ans la minéralogie, il se vit confier en 1912 la chaire de Géologie de Toulouse qu'il a occupée 16 ans. Puis, le 1er janvier 1928, il succédait à Émile Haug

dans la chaire de la Sorbonne. Il était alors âgé de 50 ans. Pendant 22 ans il a illustré cette chaire, jusqu'à ce que la limite d'âge mette un terme, le 1er octobre 1950, non point à son activité, mais à un demi-siècle d'une brillante et agissante carrière universitaire. Car les suffrages de ses collègues avaient porté le jeune professeur de Toulouse au Comité Consultatif des Universités. Il y a siégé 25 ans, présidant la Section de Géologie. Très écouté dans ce conseil, grâce à son prestige personnel et à l'autorité que lui conférait cette chaire de la Sorbonne qu'il aimait à désigner comme « le pôle magnétique de la géologie française », il aura été pendant un quart de siècle, l'un des principaux responsables du recrutement, pour notre Enseignement supérieur, de toute une génération d'excellents professeurs de Géologie.

Ses travaux ont débuté par l'œuvre solide qu'est sa Thèse de Doctorat. D'éminents juges, ses aînés, tels que Émile Haug et Henri Douvillé, s'accordèrent à en louer la perfection. Consacrée au Crétacé moyen des Alpes franco-suisses, elle apporte une échelle stratigraphique précise pour l'étage albien et les formations qui l'encadrent. Du riche gisement de Clansayes, en particulier, qui offrait un singulier mélange d'espèces, il fixe l'âge à la base de cet étage. Les données nouvelles qu'il apporte sur l'enchaînement des faunes d'Ammonites et leur répartition verticale, le tout étant conditionné par les variations du milieu marin, font de lui un précurseur dans ce domaine de la science qui s'appelle à présent la Biostratigraphie. Ce travail fut accompagné de plusieurs monographies sur les Ammonites, puis d'un mémoire, signé avec Paul Fallot, sur les populations de Rhynchonelles qu'abritaient les mers alpines à la limite des temps jurassiques et crétacés. De ce mémoire, publié par la Société paléontologique suisse, Maurice Lugeon, le Maître de Lausanne, notre Associé étranger, dira, trente ans plus tard, qu'il fait figure « d'un bijou délicieusement ciselé ».

Lorsque Charles Jacob fut appelé à la chaire de Toulouse, les Alpes cédèrent naturellement la place aux Pyrénées, qui devinrent pour ses recherches les montagnes de prédilection. A part une halte de huit ans, due à la grande guerre, puis à une mission en Indochine, dont il sera question plus loin, il consacre désormais toute son activité à cette chaîne, y entraîne et forme ses élèves. Certains sont à présent devenus des maîtres en géologie pyrénéenne, comme son successeur à Toulouse, M. Marcel Castéras, ou encore M. Raymond Ciry, doyen de la Faculté des sciences de Dijon.

Son travail débute par des observations sur le versant méridional de la chaîne dans sa moitié orientale où il met en évidence des mouvements vers le Nord, alors que, seuls, des déversements au Sud y étaient admis. Puis, en 1926, il s'attaque au versant nord avec ses collaborateurs. Leurs observations les convainquent alors que certains massifs anciens sont enracinés sur place et non point d'origine exotique. En ceci, il se trouve

en désaccord formel avec un autre géologue qui l'avait précédé dans les Pyrénées, en y levant la carte au 1/80 000e, son collègue Léon Bertrand. Tous deux décidèrent de s'en remettre au jugement des tectoniciens les plus renommés de France et des pays voisins, réunis dans ce but par la Société géologique de France en l'automne de 1928. C'était donner un bel exemple de sincérité réciproque dans la recherche des interprétations possibles. Les levés et les coupes précises apportés par Charles Jacob entraînèrent l'adhésion des experts, dont Pierre Termier. Les grands massifs cristallins n'étaient point charriés sur de grandes distances, mais simplement chevauchants, souvent à la faveur de la plasticité du Trias. Cette réunion extraordinaire des géologues dans les Pyrénées a marqué un tournant majeur dans notre connaissance de ces montagnes. Deux ans après, un mémoire d'ensemble, inséré dans le livre du Centenaire de la Société géologique de France et appuyé sur une carte au 1/500 000e, fournit à Charles Jacob l'occasion de faire la synthèse structurale des Pyrénées qu'il présente comme une « chaîne de fond », où tout est commandé par les mouvements du socle, la couverture de ce bâti ayant épousé les déformations profondes et subi leur influence. Notons aussi que Charles Jacob dans ses travaux, n'a cessé d'insister sur l'existence de massifs satellites qui, situés en avant de la chaîne, se comportent comme son axe principal (tels que le Monthoumet) et sur les structures de la zone sous-pyrénéenne (telles que les Petites Pyrénées, les pointements du Gers et des Landes) : or ceci eut une incidence immédiate et décisive sur l'orientation des recherches du pétrole.

L'appel de la géologie pyrénéenne avait été tragiquement interrompu, en 1914, par celui de la patrie. Le jeune professeur toulousain gravit alors d'autres échelons, ceux de la hiérarchie militaire. Le sergent d'infanterie qu'il était au départ était devenu lieutenant affecté à l'État-Major de la 162e Division lors de sa démobilisation. Son courage sur les fronts d'Alsace, des Hauts de Meuse, des Éparges, de l'Aisne et de Flandre lui avait valu trois citations, la dernière à l'ordre de l'Armée. Toutefois, libéré en 1919, il n'est pas rendu à l'étude des Pyrénées. Une mission délicate lui est alors confiée en Indochine. Elle lui fournira l'occasion de réaliser une autre partie, non moins importante, de son œuvre.

Il s'agissait de remettre sur pied le Service géologique, désorganisé par le départ d'un chef soupçonné d'imposture scientifique et de vérifier sur le terrain certaines observations publiées par lui. Charles Jacob, entouré d'une équipe de son choix, organise l'exploration systématique du territoire. Il parcourt d'abord lui-même le Nord de l'Annam, dont la structure lui montre un avant-pays autochtone, avec une série primaire paléontologiquement datée et plissée, supportant une formation schisteuse d'âge secondaire, injectée de roches éruptives; le tout est recouvert par des nappes originaires du Yunnan calcaire : ce sont les « charriages majeurs », mis en place au Rhétien, c'est-à-dire au début du Jurassique. Il reconnait

ensuite la même succession d'unités tectoniques dans toute la moitié orientale de l'Indochine du Nord. En quatre années d'exploration, il était parvenu à édifier une vue générale de la structure de toute l'Indochine, illustrée par une carte provisoire au millionnième. Sa nouvelle conception différait singulièrement de celle qui avait été proposée sur des observations hâtives. Il regagne Toulouse en 1922, laissant à son successeur, M. Fernand Blondel, un Service géologique réorganisé et réhabilité.

Son œuvre écrite comprend aussi l'ouvrage qu'édita la Librairie Masson, en 1942, sur *Le métier de géologue*, dans lequel il résumait, d'une plume alerte et lumineuse, les divers aspects des sciences de la Terre. C'est un éloquent plaidoyer auprès des nouvelles générations. Ce livre venait à son heure, comme si son auteur avait eu le pressentiment que les nouvelles conditions économiques issues du retour à la paix, telles que la participation de l'État à la recherche et à la mise en valeur des sources de l'énergie, entraîneraient l'appel à des géologues techniciens, à côté des universitaires et des ingénieurs du Corps des Mines, qui avaient suffi jusqu'alors à assurer l'enseignement et les recherches. Ce corps nouveau de « géologues de métier » existe à présent chez nous, appliquant ses connaissances à la prospection des substances exploitables ou à la conduite des grands travaux. Vingt ans se sont écoulés depuis l'apparition de ce petit livre qui continue à faire jaillir la flamme des jeunes vocations.

D'ailleurs, Charles Jacob avait lui-même prêché d'exemple. Aussi, lors de la célébration de son Jubilé scientifique, en 1949, l'Industrie du pétrole et celle des grands barrages étaient-elles représentées pour évoquer les services que son expérience leur avait rendus. Depuis 1927, il siégeait, en effet, au Comité de géologie de l'Office des combustibles liquides; la Régie autonome des Pétroles l'avait appelé à son Conseil d'Administration, à la suite des découvertes qu'il l'avait aidée à faire à Saint-Gaudens; la Compagnie Nationale du Rhône se l'était attaché comme Conseiller technique; les services de l'Hydraulique d'Algérie avaient eu recours à ses avis pour certains de leurs grands projets d'irrigation et les techniciens d'Australie avaient requis sa présence pour l'étude d'un grand barrage.

Dans un tout autre domaine, notre regretté Confrère a trouvé l'occasion de servir son pays. Lors des douloureux événements de 1940, l'organisme fondamental créé par Jean Perrin, le Centre National de la Recherche Scientifique, avec toutes ses annexes, s'est trouvé menacé d'effondrement. Charles Jacob fut considéré comme apte à le sauver du naufrage, par sa connaissance des personnes et des choses, par son énergie et son prestige personnel, par son expérience dans la conduite de grands laboratoires, par le succès éclatant qu'avait eu, après la guerre précédente, sa mission en Orient. Avec le même courage que lorsqu'il partit à Hanoï, il accepta de diriger le C. N. R. S. dans cette période douloureuse. Et mon propre témoignage rejoint ici celui que lui a solennellement apporté notre éminent Secrétaire perpétuel, M. Louis de Broglie, lorsqu'il eut abandonné cette

charge de grand commis. Il s'y est employé à sauver parmi les chercheurs les malheureuses victimes des odieuses proscriptions raciales et celles de leurs convictions philosophiques. Beaucoup ont ainsi contracté envers lui une dette de reconnaissance, y compris certains qui, dans la suite, l'ont trop facilement oubliée.

Il écrivait un jour que « les hommes ne sont pas absolument maîtres de leur caractère, à plus forte raison de leur destinée ». Mais nous devons lui rendre cet hommage que, dans les circonstances les plus inattendues, il a utilisé les moyens de servir que lui offrait la sienne et qu'il y a trouvé la récompense du devoir accompli.

Les honneurs mérités ont jalonné sa brillante carrière dont les succès — c'était la forme particulière de sa modestie — ne laissaient de provoquer son propre étonnement. Ses pairs ont accueilli par des hommages successifs sa contribution aux progrès de la géologie. La Société géologique de France, dès 1909, lui attribuait son Prix Fontannes pour sa Thèse; en 1930, son Prix Prestwich pour ses travaux dans les Pyrénées et elle l'a élu Président en 1931. Notre Académie lui donnait, sur un rapport d'Émile Haug, son Prix Delesse en 1927. Et lorsque l'Académie française lui remit en 1949 son Prix Antoine Girard, elle a marqué ainsi que sa réputation avait dépassé les limites des milieux scientifiques proprement dits. Cette renommée avait d'ailleurs franchi également nos frontières : en particulier, les Sociétés géologiques de Londres, de Belgique et d'Italie, l'Académie des Sciences de Madrid et celle de Roumanie, les Sociétés Vaudoise et Helvétique des Sciences naturelles se l'étaient attaché comme membre honoraire et l'Université de Liège, comme Docteur *Honoris causa.* Aux grandes assises de la géologie que sont les Congrès internationaux, ceux de Bruxelles (1922), de Madrid (1926), de Pretoria (1929), de Moscou (1937), de Mexico (1956), de Copenhague (1960), il représenta la France, siégeant au Bureau de leurs conseils. Et il eut la charge et l'honneur de présider en 1952, le 19e de ces Congrès, le mémorable Congrès de l'Afrique du Nord, qui tint ses séances à Alger. Chez nous, enfin, l'Académie des Sciences de la France d'Outre-Mer, les Académies provinciales de Savoie et de Toulouse le comptaient parmi leurs membres. Parallèlement nos Pouvoirs publics avaient reconnu ses services par la cravate de Commandeur de la Légion d'honneur et celle des Palmes académiques. De même, pour son activité outre-mer, les ordres de l'Étoile Noire et du Dragon de l'Annam l'avaient institué respectivement Commandeur et Grand Officier.

L'Académie des Sciences l'avait accueilli en 1931 dans sa Section de Géologie et Minéralogie, où il succédait à Pierre Termier. En 1949, nos suffrages l'avaient porté à présider nos travaux en même temps que ceux de l'Institut, puisque cette année était celle où le Président de notre Académie était investi de cette double charge. Il l'assuma avec le souriant entrain et la cordiale aisance qui le caractérisaient. Il a même pris l'initiative d'une réforme de nos règlements, auxquels nous ne touchons

pourtant qu'avec un soin jaloux. Il s'agissait d'abolir une différence de droits entre les membres de l'Académie, différence qui frustrait nos Confrères Académiciens libres. Il eut la satisfaction de voir cette réforme aboutir et c'est avec une fierté justifiée qu'il se plaisait à nous le rappeler dans la suite.

Il me reste à tracer brièvement le portrait de l'homme lui-même. Mais comment le faire sans en altérer les traits, lorsqu'il s'agit d'une nature aussi richement douée que la sienne ? Professeur né, au verbe élégant et facile, il séduisait et entraînait ses auditeurs par sa conviction communicative, son enthousiasme, son extraordinaire aptitude à clarifier les thèmes ingrats ou difficiles, à en extraire les idées générales et les grands ensembles. Son enseignement a formé toute une génération de géologues, parmi lesquels des maîtres dont il était justement fier, et qui professent dans nos universités, tels que MM. Robert Laffitte, Maurice Roques, A. F. de Lapparent, ou qui encore, comme notre Correspondant, M. Henri Besairie, ont fondé et dirigent des établissements tels que le Service géologique de Madagascar.

Son enthousiasme ne se limitait point à la géologie. Il l'attirait vers beaucoup d'expressions de la vie, comme la musique, la sculpture, la poésie, la peinture. Et il ne l'empêchait point de se poser les grands problèmes, tels que ceux du rôle de la Science, ou même du devenir de l'homme, dont il avait souvent discuté, en particulier, avec son ami le Père Teilhard de Chardin.

Il avait épousé à Grenoble la fille de l'industriel Albert Bouvier. Elle fut la compagne idéale, compréhensive, discrètement vigilante, qui lui créa un foyer chaleureux, illuminé par les promesses d'avenir que leur apportaient quatre enfants, deux fils et deux filles, ornés de tous les dons du corps et de l'esprit. Hélas ! leurs deux fils leur furent ravis tragiquement. L'aîné, André, polytechnicien et âme d'élite, était entré tardivement dans les ordres, après s'être convaincu que l'évolution du monde exigeait un enracinement dans une religion vivante. Il est tombé au champ d'honneur en 1940 et la médaille posthume de Compagnon de la Libération a reconnu son sacrifice. Sept ans après, le cadet, Henri, qui avait embrassé le « métier de géologue », périssait dans un accident de montagne au moment où il sortait brillamment de l'École du Pétrole. Leur mère ne devait point longtemps survivre à cette seconde détresse. Ainsi, la vie, malgré tous ses sourires, avait réservé à notre Confrère des épreuves de choix.

Il les a subies avec un stoïcisme apparent, qui ne parvenait pas à dissimuler la profondeur de l'atteinte. La tendre affection de ses deux filles, ses propres espérances qui s'étaient reportées sur ses petits-enfants, et arrière-petits-enfants, grandissant au foyer de l'aînée d'entre elles, et aussi sur ses neveux, lui ont rendu moins solitaires les dernières années de sa vie. Et pourtant, nous constations avec tristesse que la flamme vibrante de

l'enthousiasme qui l'illuminait avait perdu de sa chaleur. Paraphrasant Frédéric Mistral, une réflexion lui avait échappé qui n'était point dans sa manière : « Tout me dit que l'hiver est arrivé pour moi... ».

Cependant, une de ses dernières joies fut de présenter à notre Académie une Note d'un de ses anciens élèves, quinze jours avant sa mort. Mais cette joie était altérée d'une marque bien étrangère à son tempérament, celle de la lassitude. C'est ainsi que le fantassin entraîneur d'hommes qu'il avait été s'est affaissé doucement dans l'ombre du soir au bord de la route.

Notre Compagnie s'incline avec respect devant une vie si bien remplie et devant le deuil de sa famille.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

CORRESPONDANCE.

M. **Pierre L. Maubeuge**, Président du **Colloque du Jurassique**, adresse un Rapport sur les travaux de ce Colloque, organisé par la Commission de stratigraphie du Congrès géologique international, à Luxembourg, en août 1962.

L'Académie est informée

d'un **Symposium de Photographie aérienne**, organisé du 21 au 28 octobre 1962, dans la ville de Presidente Prudente, État de Sao Paulo, Brésil;

de la prochaine réunion de la Société française de physiologie végétale, à la Sorbonne, le 24 novembre prochain, consacrée à un **Colloque sur quelques aspects physiques de la physiologie**.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Gustave Ribaud** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage intitulé : *Les Ondes de détonation*, constituant les Actes du Colloque international du Centre national de la recherche scientifique qu'il a organisé à Gif-sur-Yvette du 28 août au 2 septembre 1961.

M. **Alexandre Dauvillier** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *Physique solaire et géophysique.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Robert Courrier** :

La vie et l'œuvre d'Étienne Geoffroy Saint-Hilaire, par Théophile Cahn.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la Correspondance :

1° Jean Mandel. *Cours de Mécanique* (École polytechnique). Tomes I et II.

2° Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. Notes techniques. *Séminaire de plasticité* (*École polytechnique*, 1961), par JEAN MANDEL, avec la collaboration de R. EPAIN, J. LUBLINER, F. PARSY et D. RADENKOVIC.

3° K. BULLOUGH. *Radio-echo observations of the aurora in Terre Adelie*, I, II et III.

4° Biblioteca Academiei Republicii populare Romîne. *Repertoriul general al periodicelor stiintifice și tehnice străine aflate în principalele biblioteci din R. P. R.* V. *Chimie.*

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur la comparaison des raréfactions.* Note (*) de M. **Maurice Fréchet.**

Comme conséquence de la définition qualitative de la raréfaction, on arrive à ce résultat, un peu inattendu, qu'un ensemble réduit à un seul point n'est pas plus raréfié que l'ensemble ternaire (non dénombrable) de Cantor et même que certains ensembles plus généraux. On montre aussi que l'échelle des raréfactions représentée symboliquement par Borel est une échelle plus fine que son échelle primitive des raréfactions.

Introduction. — Dans notre avant-dernière Note [1] nous avons légèrement modifié une très intéressante définition de la raréfaction d'un ensemble de mesure nulle — qui, dans la forme donnée à l'origine par Émile Borel, présentait quelques difficultés — et nous en avons élargi le domaine d'application. Pour Borel, aucun doute ne se présentait sur l'existence de couples d'ensembles dont l'un était plus raréfié que l'autre. Mais nous n'en avons pu trouver aucune preuve formelle dans son livre [2]. C'est le problème majeur qui subsiste et *sur lequel nous attirons l'attention des chercheurs.*

La Note actuelle présente un certain nombre de propositions logiquement démontrées et qui pourront, peut-être, faciliter la solution de ce problème en éliminant certaines hypothèses qui paraissent, *a priori* vraisemblables.

Nous renverrons à la Note déjà citée pour les définitions employées ici.

Les ensembles étudiés ici sont tous des ensembles de points sur le segment (0, 1).

Rappel. — Dans cette même Note antérieure (dont les détails seront publiés ailleurs), nous avons indiqué que tout ensemble dénombrable, N, est au moins aussi raréfié que tout ensemble E de mesure nulle :

$$\text{Rar. N} \succeq \text{Rar. E}, \tag{1}$$

et que, par voie de conséquence, *tous les ensembles dénombrables* N' *ont le même « ordre de raréfaction »*

$$\text{Rar. N} \approx \text{Rar. N'}.$$

En particulier, ils ont le même ordre de raréfaction que l'ensemble le plus simple, un ensemble réduit à un seul point a :

$$\text{Rar. } a \approx \text{Rar. N} \succeq \text{Rar. E}.$$

Nouveaux résultats. — On aurait pu être tenté de croire que l'ensemble ternaire de Cantor, C, étant non dénombrable, serait moins raréfié que les ensembles dénombrables. C'est ce que nous avons essayé plusieurs fois de

démontrer. Devant nos échecs répétés, nous avons fini par nous demander *si, ce qui paraissait intuitivement vraisemblable, ne serait pas faux.* C'est ce que *nous avons pu prouver* (comme cas particulier d'une proposition générale) sous la forme suivante :

L'ensemble ternaire de Cantor, C, est au moins aussi raréfié que tout ensemble de mesure nulle E.

THÉORÈME. — Tout ensemble fermé de mesure nulle (et plus généralement *tout ensemble* G *dont l'ensemble de fermeture* $\overline{G}$ *est de mesure nulle*) est au moins aussi raréfié que tout ensemble de mesure nulle E.

Généralisation. — I. L'ensemble ternaire de Cantor est de mesure nulle et fermé. Le théorème précédent est donc une conséquence de la proposition suivante.

II. Par voie de conséquence, G (comme C) *a le même ordre de raréfaction que tout ensemble dénombrable (et en particulier qu'un ensemble réduit à un point, a)* :

$$\text{Rar. } G \succeq \text{Rar. } E$$

et d'après, (1),

$$\text{Rar. } N \succeq \text{Rar. } G.$$

D'où

$$\text{Rar. } N \approx \text{Rar. } G \approx \text{Rar. } a.$$

Autre généralisation. — MM. M. Choquet et Z. Moszner m'ont communiqué, simultanément et indépendamment, le théorème suivant :

Tout ensemble qui est la réunion d'un ensemble dénombrable d'ensembles fermés de mesures nulles est du même ordre de raréfaction que tout ensemble dénombrable de points (et en particulier qu'un ensemble réduit à un point).

Remarque. — Si l'on voulait démontrer qu'il existe un couple d'ensembles de mesures nulles dont l'un est plus raréfié que l'autre, on aurait sans doute intérêt à prendre pour le premier un ensemble réduit à un point. Et il faudrait prendre pour le second un ensemble dont la fermeture est de mesure nulle et qui ne soit pas non plus la réunion d'une suite dénombrable d'ensembles fermés de mesure nulle.

Raréfaction symbolisée. — Dans son livre ([2]), Borel, après avoir donné sa définition de l'inégalité de deux raréfactions, intitule « Calcul de la raréfaction » à la page 184, un paragraphe où il donne une intéressante représentation symbolique de la raréfaction. Il semblerait à le lire que cette représentation symbolique est une autre forme de sa première définition.

Or le raisonnement de Borel le conduit à attribuer (p. 187) le symbole ω^{-1} à l'ensemble réduit à un point, soit a et le symbole ω^{b-1}, avec

$$b = \frac{\log 9}{\log 10},$$

à un certain ensemble E, en représentant par ω le premier nombre transfini de Cantor. En suivant pour l'ensemble ternaire de Cantor, C, le même raisonnement que pour E, on attribue à C le symbole $\omega^{\beta-1}$ où

$$\beta = \frac{\log 2}{\log 3}.$$

D'ailleurs on vérifie que

$$\beta < b.$$

En employant le raisonnement de Borel relatif à ω^{-1}, on verrait que pour un ensemble E_p de p points; on arrive au symbole

$$p\omega^{-1}.$$

Borel dit à propos de la formule

$$P = \omega^{-1}.$$

« C'est cette formule qui, par définition, caractérisera la raréfaction de l'ensemble ». On pourrait, d'après cela, penser que plus l'exposant de ω est grand, plus la raréfaction est grande. Mais l'emploi de la lettre P rappelle qu'il s'agit d'établir une échelle des probabilités nulles et non de la raréfaction. Et, intuitivement, on est porté à penser que plus un ensemble est raréfié au sens intuitif, moins il est probable qu'un point aléatoire tombe sur cet ensemble.

Dès lors, on peut penser que l'expression symbolique de la raréfaction doit prendre la forme de l'inverse de l'expression symbolique de la probabilité correspondante. En représentant par Rar. s. H la raréfaction symbolique d'un ensemble H, on aura donc

$$\text{Rar. s.}\, a \equiv \omega \succ \text{Rar. s.}\, E_p \equiv \frac{\omega}{p} \succ \text{Rar. s.}\, C \equiv \omega^{1-\beta} \succ \text{Rar. s.}\, E \equiv \omega^{1-b},$$

(si l'on convient d'attribuer aux inégalités comportant le symbole ω la même signification que si l'on remplaçait ω par un entier assez grand).

De telles inégalités (au moins les deux premières) sont d'ailleurs conformes à notre notion intuitive de la raréfaction.

Par contre, nous avons démontré que si l'on utilise la première définition (non numérique) de l'inégalité des raréfactions donnée par Borel et modifiée par nous dans notre avant-dernière Note (1), les quatre ensembles a, E_p, C, E ont tous le même ordre de raréfaction. Et même cette identité de l'ordre de raréfaction s'étend, d'après les deux théorèmes ci-dessus, à une classe d'ensembles de mesure nulle beaucoup plus étendue.

En fait, après avoir, par sa première définition de la raréfaction, établi une classification plus fine que celle qui résulte de la notion de mesure, Borel établit — sans le dire — par sa notion de raréfaction symbolique — une échelle plus fine des raréfactions que celle qui résulte de sa première définition.

Mais s'il faut admirer l'ingéniosité de cette quatrième définition (implicite) de la raréfaction, il faut reconnaître que le paragraphe qu'il y consacre procède isolément pour chaque exemple cité et qu'on y cherche en vain une règle générale. Et même, il ne se donne aucune peine pour justifier à la page 184 l'introduction d'un coefficient constant arbitraire, alors que dans l'expression de Rar. s. E_p, le coefficient $1/p$ ne peut être changé.

En résumé, ici comme dans toutes les pages qu'il consacre à la raréfaction, si l'on doit admirer les initiatives de Borel, le besoin se fait sentir d'une étude beaucoup plus rigoureuse et d'une refonte complète.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1245.

(2) *Éléments de la théorie des ensembles*, Albin Michel, Paris, 1949; *voir* chap. VI, p. 163-199.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Irradiation aux électrons de* 1 MeV *d'un alliage* Fe-Ni (50-50 %). Note (*) de MM. **William Chambron**, **Daniel Dautreppe**, **Louis Néel** et **Jean Paulevé**.

Nous avons récemment montré que les fortes énergies d'anisotropie magnétique développées dans un échantillon polycristallin de Fe-Ni (50-50 %) bombardé sous champ magnétique avec des neutrons rapides, à des températures inférieures à 320°C, étaient dues à l'établissement d'une nouvelle phase ordonnée Fe-Ni du type L 10 [(1), (2)].

Nous avons bombardé sous champ magnétique un échantillon polycristallin de Fe-Ni (50-50 %) avec des électrons à 1 MeV, à la température de 280°C.

Sur la figure 1 est représentée l'énergie d'anisotropie magnétique uniaxiale obtenue, en fonction de la dose. On constate, comme dans le cas du bombardement neutronique, une montée continue de cette énergie d'anisotropie, à des valeurs incompatibles avec une simple surstructure d'orientation [(2), (3)]. Nous obtenons donc vraisemblablement, la transformation désordre-ordre, grâce à l'accélération du processus de diffusion créé par les défauts produits en cours d'irradiation.

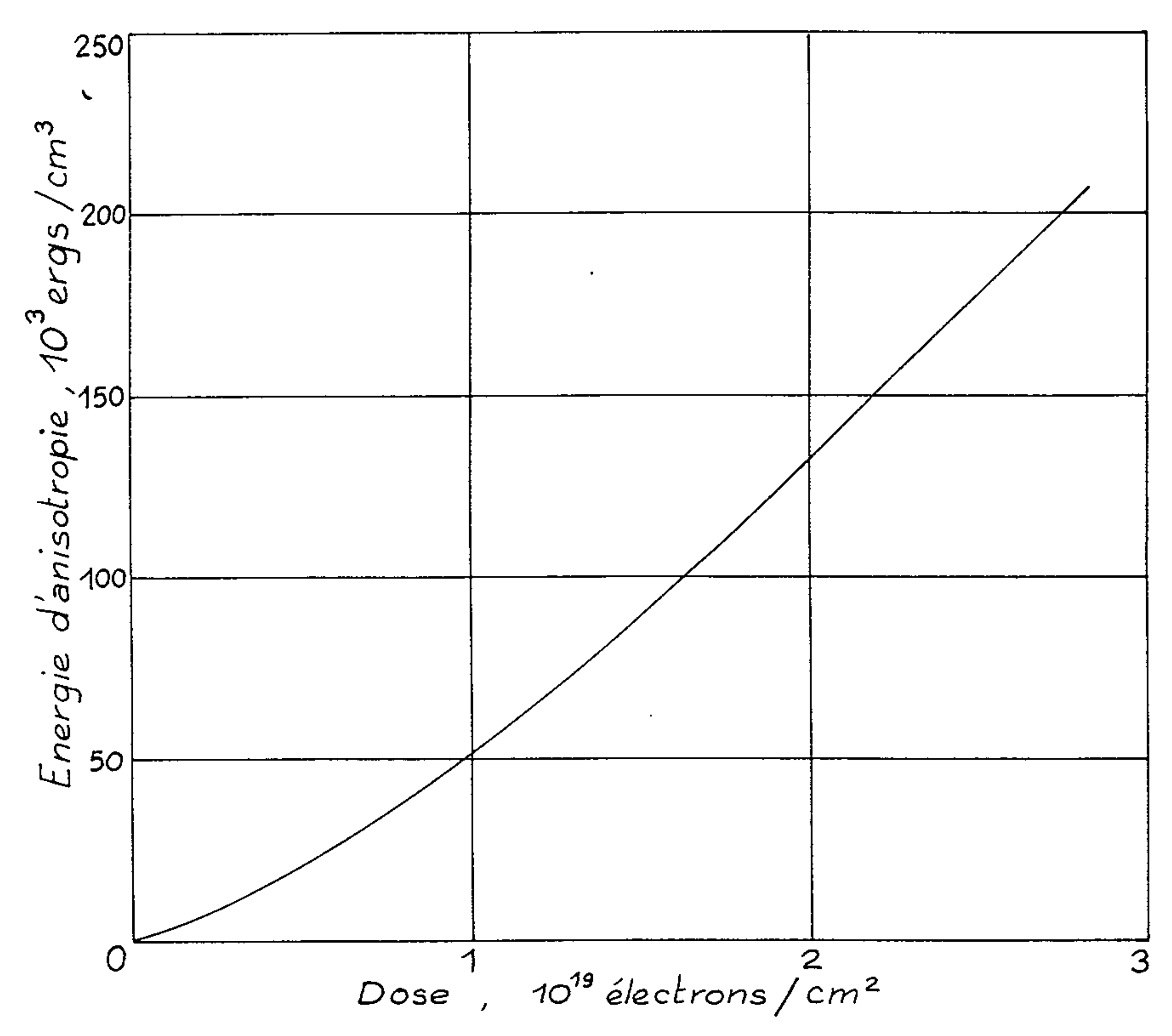


Fig. 1. — Variation de l'énergie d'anisotropie en fonction de la dose. Température d'irradiation : 20°C.

En comparant les résultats de la figure 1 avec ceux obtenus avec les neutrons rapides, on peut en conclure que pour obtenir la même énergie d'anisotropie il faut un flux intégré environ 10 fois plus grand pour des électrons de 1 MeV que pour des neutrons rapides (E > 1 MeV). Ce nombre est en bon accord avec d'autres expériences ([4]). Il s'explique aisément en admettant que l'efficacité est proportionnelle au nombre de défauts créés et en notant les différences suivantes :

a. la section efficace de déplacement pour un électron de 1 MeV est environ 20 à 30 fois plus grande que celle d'un neutron de 1 MeV;

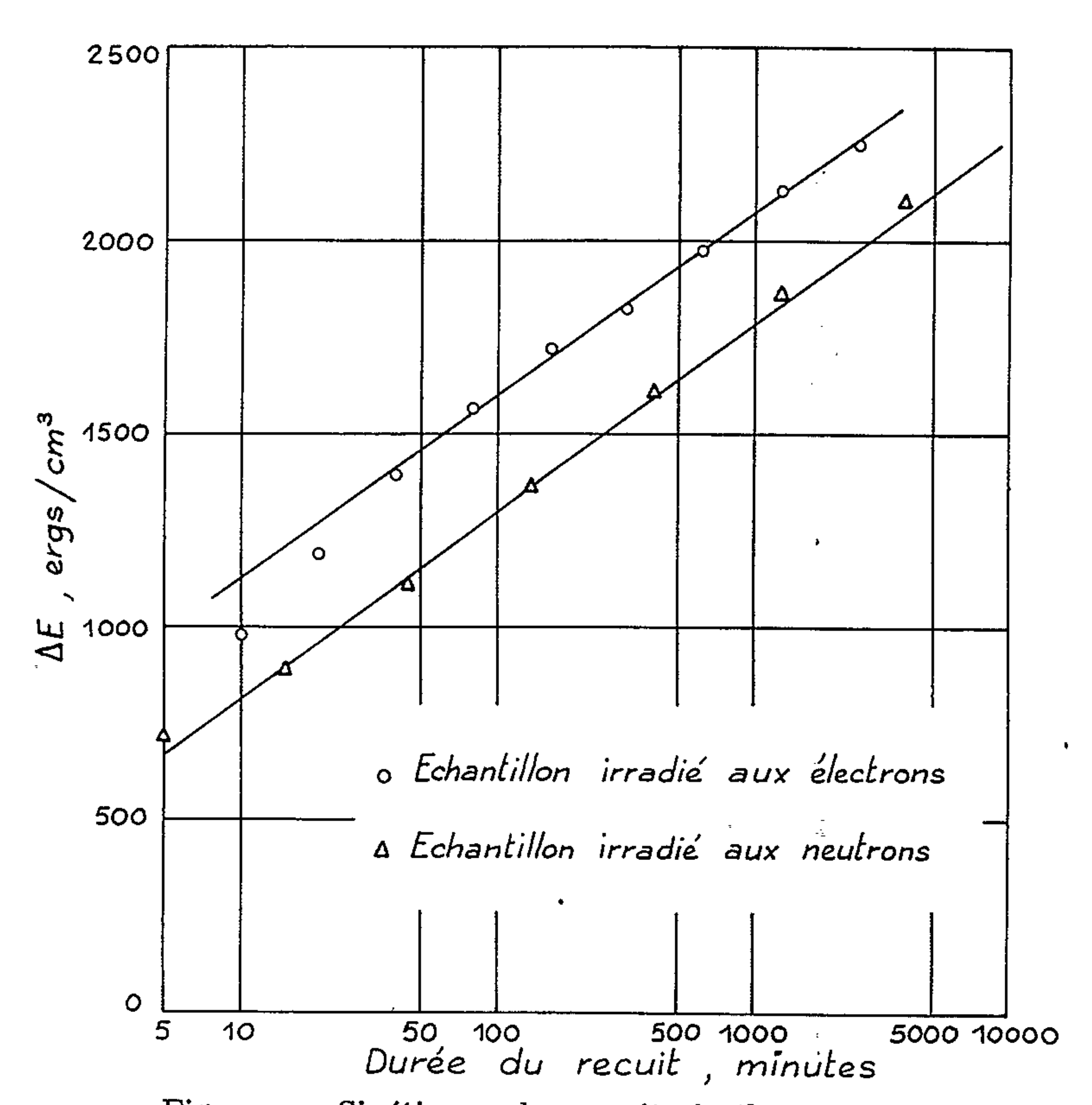


Fig. 2. — Cinétiques des recuits isothermes 120°C après irradiation aux électrons et aux neutrons température ambiante.

b. un neutron de 1 MeV produit en moyenne dans un choc une gerbe de 200 à 300 atomes déplacés, tandis que les électrons de 1 MeV produisent très peu de secondaires.

D'après nos premières expériences il ne semble pas y avoir une influence nette de la densité de courant entre 5 et 50 $\mu A/cm^2$; d'autres expériences plus précises sont en cours.

Nous avons également étudié la cinétique du recuit isotherme à 120°C après un bombardement à 20°C avec une dose de 4.10^{18} él/cm². Pendant le recuit nous appliquions un champ magnétique de même direction que celui régnant pendant l'irradiation. Nous mesurions les accroissements

de l'énergie d'anisotropie en fonction du temps. Rappelons que dans le cas du bombardement neutronique on obtient dans certaines conditions un recuit isotherme assez bien décrit par une loi du type A log (Bt + 1) ([5]); cette loi peut s'expliquer, moyennant certaines hypothèses, en admettant que la cinétique de recuit du défaut soit du deuxième ordre. Sur la figure 2 nous avons porté les isothermes à 120°C après une irradiation aux neutrons et aux électrons à 20°C. Après irradiation les deux échantillons présentaient environ la même énergie d'anisotropie de l'ordre de 5 000 ergs/cm^3.

On constate que la cinétique du recuit après irradiation aux électrons est assez bien représentée par une fonction logarithmique, comme dans le cas de l'irradiation aux neutrons. Il semble que le même défaut soit en cause et que sa cinétique de recuit soit du deuxième ordre. On peut imaginer que les défauts en cause soient des lacunes ayant échappé à l'annihilation par les interstitiels.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

([1]) J. PAULEVÉ, D. DAUTREPPE, J. LAUGIER et L. NÉEL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 965; Communication au *Colloque sur les Solutions solides*, Orsay, 1962.

([2]) L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 225.

([3]) E. T. FERGUSON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2363.

([4]) G. J. DIENES et DAMASK, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 1713.

([5]) J. PAULEVÉ et D. DAUTREPPE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3804.

PHYSIOLOGIE. — *Étude électrophysiologique de l'interaction binoculaire dans l'aire visuelle corticale du Chat.* Note (*) de M. **Frédéric Bremer.**

L'enregistrement des potentiels unitaires de l'aire visuelle du Chat a mis en évidence la convergence neuronique des influx issus de régions correspondantes des deux rétines [(1), (2)]. Des incertitudes existent cependant encore en ce qui concerne l'importance et la signification fonctionnelle de cette interaction.

L'étude des potentiels « évoqués » de l'écorce visuelle permet une approche différente du problème (3). Par ailleurs, le caractère statistique de ces réponses présente des avantages pour l'analyse physiologique des phénomènes de convergence neuronique.

Les expériences ont été faites sur le Chat, préparation encéphale isolé. Les stimuli dont on étudiait l'interaction étaient, soit de brefs éclairs de lumière diffuse, blanche ou monochromatique, soit des chocs électriques appliqués par paires sur les nerfs optiques. Le potentiel évoqué de l'aire visuelle I était enregistré en dérivation monopolaire de surface en même temps que celui du corps genouillé latéral.

La stimulation des nerfs optiques a mis particulièrement en évidence l'effet de facilitation résultant de l'interaction de deux volées corticipètes sous-maximales *cf.* (3). La loi d'intervalle est semblable à celle de la facilitation du réflexe monosynaptique spinal (4). La dynamogenèse est maximale à l'intervalle zéro des deux volées d'influx (*fig.* 1, C et I). Elle s'affaiblit rapidement avec leur séparation (*fig.* 1, D, E et F) et disparaît au-delà de 15 à 20 ms (*fig.* 1, G). Une seconde phase de facilitation peut lui faire suite entre 80 et 120 ms. La réponse du corps genouillé, ainsi que le potentiel de radiation qui lui correspond dans le tracé de la réponse de l'aire visuelle, contrastent par leur invariance avec les modifications du potentiel évoqué cortical *cf.* [(1), (2), (5), (6), (7)]. L'absence de potentiation post-tétanique de la réponse de l'écorce au choc appliqué sur l'un des nerfs optiques, à la suite de la stimulation répétitive de l'autre nerf (8) a été confirmée. Cette donnée est en accord avec le caractère hétérosynaptique de la convergence neuronique intracorticale.

L'interaction binoculaire de stimuli photiques s'est manifestée surtout par des phénomènes d'occlusion et de réfractorité post-réactionnelle, phénomènes qui, ici encore, étaient absents ou à peine décelables au niveau géniculé. A l'intervalle zéro des deux éclairs, l'occlusion pouvait être presque totale (*fig.* 2, C et G), indiquant dans ce cas (exceptionnel) une convergence neuronique pratiquement complète des influx corticipètes. Des effets de facilitation et d'inhibition vraie ont été également observés dans le cas de volées afférentes juxtaliminaires [(1), (2)]. Le caractère ordinairement partiel de l'interaction ressort de la comparaison des effets

d'excitations photiques successives binoculaire et monoculaire. Dans le cas de la succession binoculaire de deux stimuli une réponse seconde est habituellement discernable aux intervalles des éclairs conditionnant et explorateur où elle est encore invisible dans le cas de la stimulation mono-

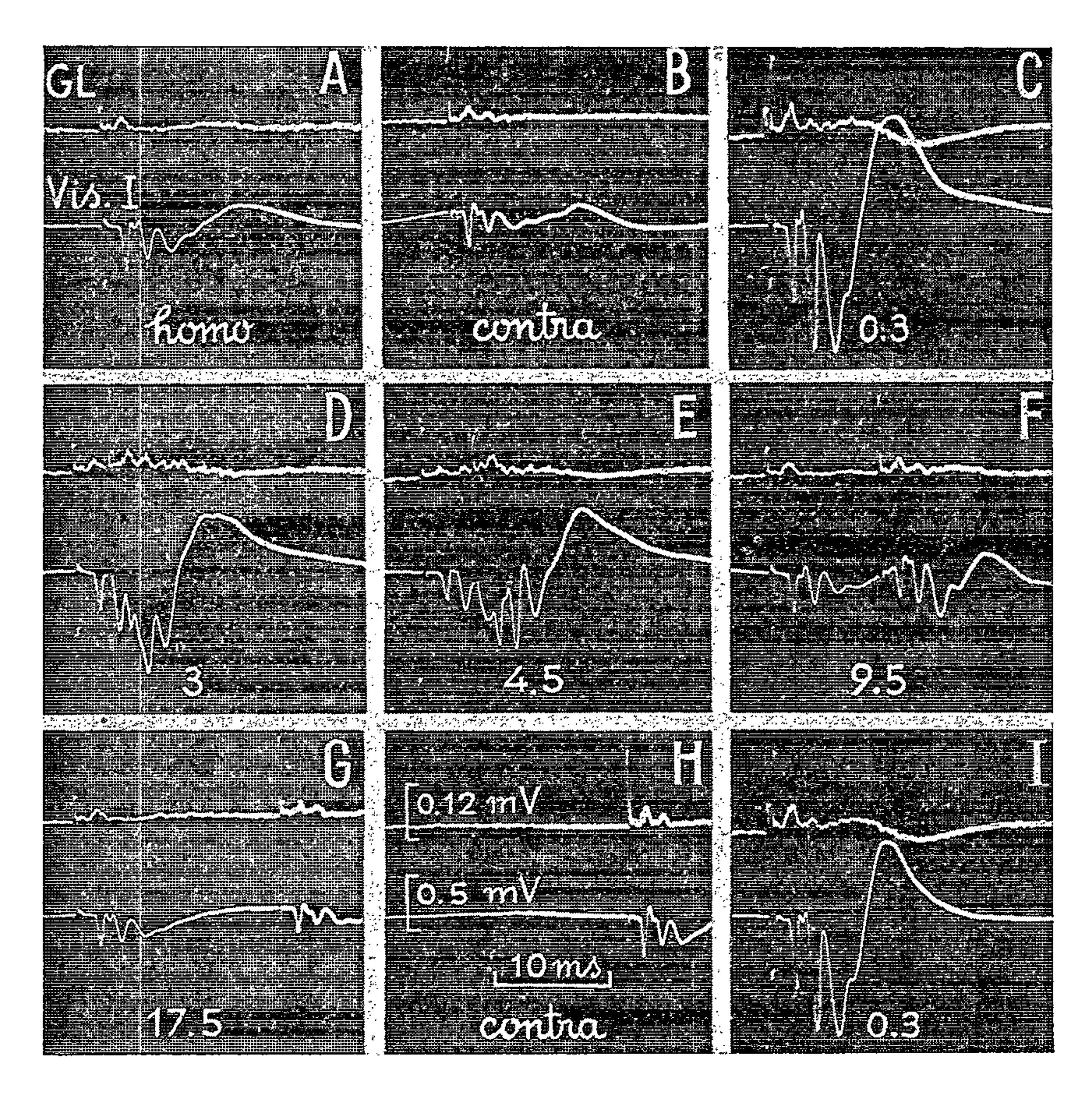


Fig. 1. — Facilitation de la réponse de l'aire visuelle corticale par interaction binoculaire.

Chat, encéphale isolé; stimulation des nerfs optiques par brèves impulsions électriques rectangulaires. A, réponse du corps genouillé latéral et de l'aire visuelle I à un choc « nerf optique » homolatéral; B et H, réponses à un choc contralatéral; C, D, E, F, G et I, interaction des deux stimuli aux intervalles (en millisecondes) indiqués sur les tracés, dont les quatre derniers sont reproduits dans l'ordre de leur enregistrement. Remarquer en C et I que la potentiation considérable des composantes postsynaptiques de la réponse corticale contraste avec l'addition simplement algébrique des potentiels géniculés et des potentiels de radiation (pointes 1 des tracés corticaux).

culaire, même lorsque celle-ci est constituée par des éclairs monochromatiques de fréquences spectrales différentes. La même conclusion se dégage de l'étude de la succession instantanée de deux stimulations lumineuses intermittentes dont la première est suffisamment prolongée pour déterminer une « fatigue » de la réponse. Alors que le transfert de la stimulation d'un œil à l'autre est nettement décelable sur le tracé cortical de

flicker, l'on ne discerne pas, dans la même expérience, l'instant où se succèdent deux stimulations photiques hétérochromatiques d'égale efficacité appliquées au même œil.

En résumé, l'étude chez le Chat des potentiels évoqués géniculés et corticaux (aire visuelle I) suscités par la stimulation photique des rétines ou électrique des nerfs optiques a confirmé le fait que l'interaction bino-

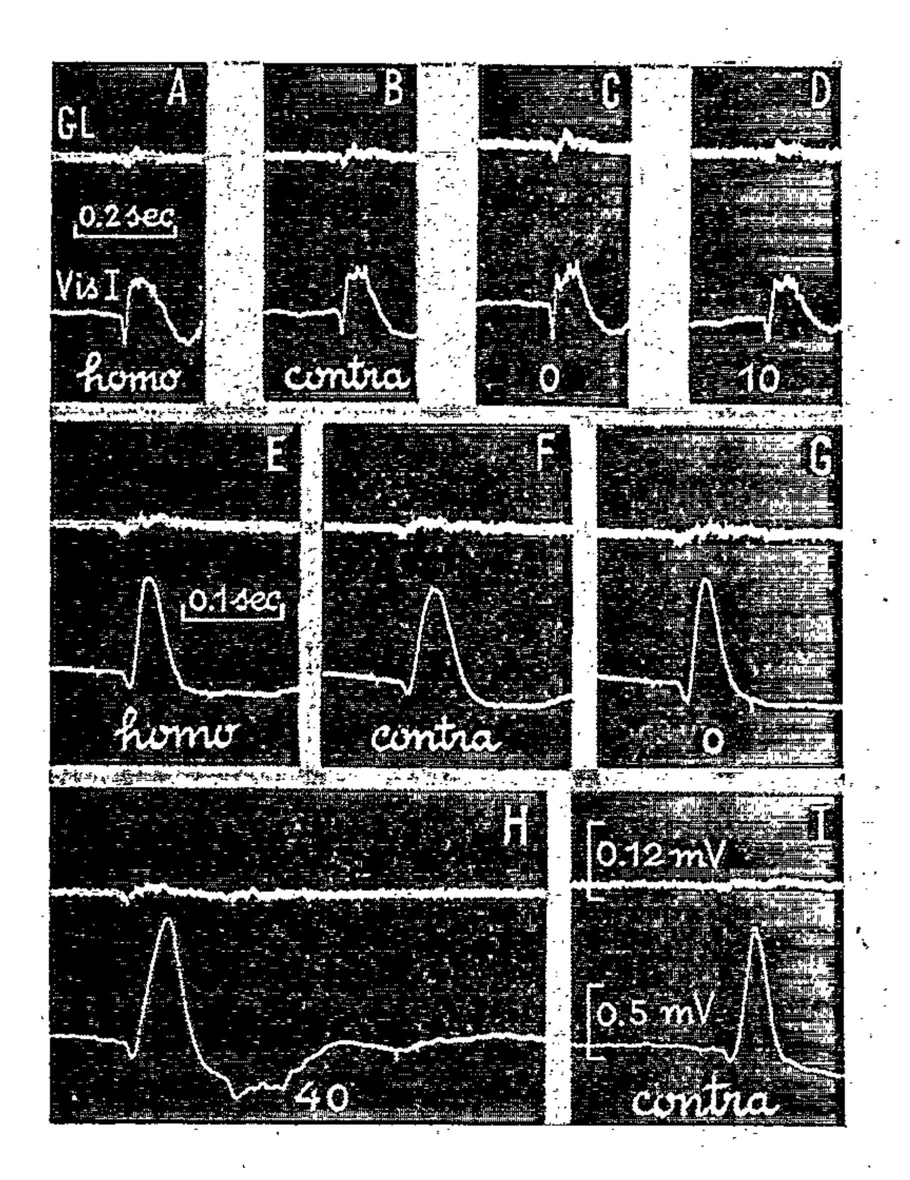


Fig. 2. — Convergence occlusive des influx suscités par la stimulation photique binoculaire.

A, réponse à un éclair homolatéral; B, éclair contralatéral; C et D, stimulation binoculaire aux intervalles zéro et 10 ms. Remarquer en C l'occlusion à peu près totale des réponses corticales, contrastant avec la sommation algébrique des réponses du corps genouillé; E à I, réponses enregistrées dans la même expérience (à une vitesse de balayage double) après une légère strychnisation locale de l'aire visuelle; E, F et G, mêmes stimuli qu'en A, B, C; H, intervalle de 40 ms des deux éclairs; I, réponse à l'éclair contralatéral appliqué seul. Noter, en G (éclairs simultanés) l'occlusion presque totale, et en H l'abolition à peu près complète de la réponse corticale seconde par réfractorité postréactionnelle.

culaire est très importante au niveau cortical. La convergence neuronique, qui peut s'y révéler fonctionnellement presque totale, contraste avec le maintien de la ségrégation des influx visuels dans le corps genouillé latéral. Une des manifestations les plus intéressantes de cette convergence est la facilitation très marquée de la réponse corticale produite par l'addition latente de deux chocs « nerf optique » juxtaliminaires, appliqués simultanément ou à un très petit intervalle. Les caractéristiques formelles du phénomène sont très semblables à celles de la facilitation du réflexe monosynaptique spinal par convergence hétérosynaptique.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) U. GRUSSER, CORNEHLS et O. J. GRUSSER, *in Neurophysiologie u Psychophysik des visuellen Systems*, Springer, Berlin, 1961, p. 275-286.
(2) D. H. HUBEL et T. N. WIESEL, *J. Physiol.*, 160, 1962, p. 106-154.
(3) W. H. MARSHALL, *J. Neurophysiol.*, 12, 1949, p. 277-288.
(4) D. LLOYD, *J. Neurophysiol.*, 9, 1946, p. 421-438.
(5) P. O. BISHOP, W. BURKE et R. DAVIS, *Science*, 130, 1959, p. 506-507.
(6) S. D. ERULKAR et M. FILLENZ, *J. Physiol.*, 154, 1960, p. 206-218.
(7) D. H. HUBEL et T. N. WIESEL, *J. Physiol.*, 155, 1961, p. 385-398.
(8) J. R. HUGHES, E. V. EVARTS et W. H. MARSHALL, *Amer. J. Physiol.*, 186, 1956, p. 483-487.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Remarque sur la machine universelle de Turing.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a décrit dernièrement [1] une méthode pour construire les machines Turing en se servant d'éléments de décision logiques. Sauf dans le cas de la machine universelle [2] le ruban est blanc pour commencer; donc, si l'on conserve la notation première, P_0, Q_0, R_{0j} prennent [3] les valeurs 1, 3, 3 respectivement ($j = 1, 2, \ldots$) et les propositions L_{0j} sont indéterminées ($j = 1, 2, \ldots$), ce qui permet de leur attribuer n'importe quelle valeur. Cependant, dans le cas de la machine universelle, s'il s'agit de simuler une machine particulière dont la description « standard » se compose de n lettres, alors le $k^{\text{ième}}$ carré du ruban contient, au début, le $(k-2)^{\text{ième}}$ symbole de cette description « standard » ($k = 3, 4, \ldots, n+2$) et les deux premiers carrés contiennent le symbole θ. On peut donc construire la machine en appliquant la méthode étudiée dans la Note antérieure, c'est-à-dire en modifiant, d'une manière appropriée, la valeur de Q_0 et en introduisant certaines formules L_{0j}.

Cependant, si l'on emploie cette méthode, la machine universelle fonctionnera beaucoup plus lentement que la machine qu'elle simule. Une autre solution serait de tirer parti du fait que toutes les machines décrites dans la Note antérieure sont identiques, sauf dans la mesure où elles correspondent à des foncteurs $\bigcirc$, $\square$ et $\oplus$. Ainsi, si l'on ne veut pas que la machine universelle simule une machine ayant plus de 2^n configurations m ou qui soit capable d'imprimer plus de 2^N symboles, il suffira de construire une machine capable de simuler tous les foncteurs $\bigcirc$, $\square$, $\oplus$ tels que les valeurs des premier et second arguments de ces foncteurs appartiennent aux ensembles $\{1, \ldots, 2^n\}$, $\{1, \ldots, 2^N\}$ respectivement. Aussi, vu notre méthode de représenter des propositions de logiques polyvalentes, suffira-t-il de simuler tous les foncteurs bivalents $\Phi(p_1, \ldots, p_n, q_1, \ldots, q_N)$. Grâce à une simple généralisation d'une méthode employée par l'auteur dans une Note [4] antérieure, cela peut se faire de telle sorte que chacune des variables $p_1, \ldots, p_n, q_1, \ldots, q_N$ corresponde toujours à la même entrée.

Ainsi, par exemple, si comme dans cette Note antérieure, on a $n = 4$ et $N = 2$, tout foncteur pourra être simulé par un mécanisme de décision pour la formule [5]

$$Dp_1 Dp_2 Dp_3 Dp_4 Dq_1 Dq_2 r_1 r_2 Dq_2 r_3 r_4 Dq_1 Dq_2 r_5 r_6 Dq_2 r_7 r_8 \ldots r_{64}$$

et nous pourrons simuler la formule $(p \bigcirc q)_1$ de cette même Note en nous servant de l'équation

$$(p \bigcirc q)_1 =_{\mathrm{T}} \mathrm{D}p_1\, \mathrm{D}p_2\, \mathrm{D}p_3\, \mathrm{D}p_4\, \mathrm{D}q_1\, \mathrm{D}q_2\, \mathrm{R}_1 \mathrm{R}_2\, \mathrm{D}q_2\, \mathrm{R}_3 \mathrm{R}_4\, \mathrm{D}q_1\, \mathrm{D}q_2\, \mathrm{R}_5 \mathrm{R}_6\, \mathrm{D}q_2\, \mathrm{R}_7 \mathrm{R}_8 \ldots \mathrm{R}_{64}.$$

où $\mathrm{R}_1, \ldots, \mathrm{R}_{21}, \mathrm{R}_{23}, \mathrm{R}_{25}, \ldots, \mathrm{R}_{29}, \mathrm{R}_{64}$ dénotent la constante logique t et $\mathrm{R}_{22}, \mathrm{R}_{24}, \mathrm{R}_{30}, \ldots, \mathrm{R}_{63}$ dénotent la constante logique f.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1836.

(2) *Proc. London Math. Soc.*, 2e série, 42, 1937, p. 241.

(3) Nous supposons ici que, comme dans le cas de la machine particulière étudiée dans la Note antérieure, le symbole S_0 correspond à la valeur 3.

(4) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 870.

(5) DQPR dénote la formule [P, Q, R]. Cf. *Proc. Camb. Phil. Soc.*.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Fonctions opérant sur certains semi-groupes.* Note (*) de M. **Carl S. Herz** (1), présentée par M. Jean Leray.

Pour une classe générale de semi-groupes, dont les éléments sont des fonctions numériques, les fonctions qui y opèrent sont représentées par des séries de Taylor à coefficients non négatifs. Parmi de tels semi-groupes se trouve l'ensemble des fonctions définies-positives, réelles, continues sur R.

Soit R le corps réel et E un ensemble non vide quelconque. L'ensemble R^E, muni des opérations habituelles et la topologie de convergence simple des fonctions, est une algèbre topologique sur R. Nous noterons Q un sous-ensemble de R^E qui est stable pour l'addition et qui contient toutes les constantes non négatives mais aucune autre constante. Chaque tel semi-groupe induit un ordre partiel sur R^E : $\varphi \succ \psi$ si $\varphi - \psi \in Q$.

Nous nous donnons un sous-ensemble B de R, et nous introduisons les notations suivantes :

Q (B) : l'ensemble de tous les $\varphi \in Q$ tels que $\varphi(x) \in B$ pour chaque $x \in E$.

$\mathbf{F}$ (Q; B) : l'ensemble de toutes les fonctions numériques F définies sur B telles que $\varphi \in Q(B)$ entraîne $F(\varphi) \in Q$.

$\mathbf{F}_c$ (Q; B) : l'ensemble des éléments de $\mathbf{F}$ (Q; B) qui sont fonctions continues sur B.

Dans cette Note nous nous bornons au cas où B est un intervalle fermé $[-a, b]$ avec $0 \leq a \leq b$. De temps en temps nous écrirons Q (a, b) au lieu de Q (B), etc. Nous notons

$\mathbf{M}_c$ (B) : l'ensemble des fonctions numériques F telles que F est définie sur $B = [-a, b]$ par une série convergente pour $|u| \leq b$:

$$F(u) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k u^k \quad \text{où chaque} \quad c_k \geq 0.$$

$\mathbf{M}$ (B) : l'ensemble des fonctions F de la forme $F = F_c + S$ où $F_c \in \mathbf{M}_c(B)$ et où la fonction *singulière* S, définie sur $[-a, b]$, est telle que

$$S(u) = 0 \quad \text{pour } |u| < b; \qquad S(b) \geq 0; \qquad |S(-a)| \leq S(b).$$

Proposition 1. — *Supposons de plus que* Q *est stable pour la multiplication et qu'il est un sous-ensemble fermé de* R^E. *Alors, on a* $\mathbf{M}(B) \subset \mathbf{F}(Q; B)$.

Démonstration. — Les fonctions polynomes à coefficients non négatifs opèrent sur Q. Les limites simples de telles fonctions définies sur l'intervalle B constituent exactement les éléments de $\mathbf{M}$ (B).

Nous allons chercher des propositions du type $\mathbf{F}(Q; B) \subset \mathbf{M}(B)$. Nous emploierons deux hypothèses concernant Q :

Axiome 1. — *Pour tout* B, *les hypothèses* $F \in \mathbf{F}(Q; B)$; $\varphi, \psi \in Q(B)$; *et* $\varphi \succ \psi$ *entraînent* $F(\varphi) \succ F(\psi)$.

Axiome 2. — *Pour tout* $b \geq 0$, *les hypothèses* $F \in \mathbf{F}(Q; b, b)$ *et* $\varphi \in Q(0, b)$ *entraînent* $F(\varphi) \succ F(-\varphi)$ *et* $F(\varphi) \succ -F(-\varphi)$.

PROPOSITION 2. — *Si* Q *satisfait l'axiome* 1, *alors, pour chaque* $B = [o, b]$, *on a* $\mathbf{F}(Q; B) \subset \mathbf{M}(B)$.

Démonstration. — Soit $o \leqq v \leqq b$. Définissons $\Delta(v)$ F par

$$\Delta(v) F(u) = F(u+v) - F(u).$$

L'axiome 1 implique que si $F \in \mathbf{F}(Q; o, b)$ alors $\Delta(v) F \in \mathbf{F}(Q; o, b-v)$. Par induction, pour chaque entier $n \geqq o$:

$$\Delta(v_1)\ldots\Delta(v_n) F \in \mathbf{F}(Q; o, b - v_1 - \ldots - v_n) \quad \text{où} \quad v_1 \geqq o, \ldots, v_n \geqq o, \quad v_1 + \ldots + v_n \leqq b.$$

Puisque $F \in \mathbf{F}(Q; o, c)$ entraîne $F(o) \geqq o$ quel que soit $c \geqq o$, alors F est une fonction absolument monotone sur l'intervalle $[o, b]$. On sait qu'une telle fonction appartient à $\mathbf{M}(o, b)$ (²).

PROPOSITION 3. — *Si* Q *satisfait l'axiome* 1 *et l'axiome* 2, *alors, pour chaque* $B = [-a, b]$, $o \leqq a \leqq b$, *on a* $\mathbf{F}(Q; B) \subset \mathbf{M}(B)$.

Démonstration. — La proposition 2 étant établie, il suffit de considérer le cas d'un intervalle symétrique, $a = b$. L'axiome 2 implique que, si $F \in \mathbf{F}(Q; b, b)$, les parties paire et impaire de F, considérées comme fonctions définies sur $[o, b]$, appartiennent à $\mathbf{F}(Q; o, b)$. Donc nous pouvons leur appliquer la proposition 2. Il s'ensuit que, une partie singulière à part, F possède la forme

$$F(u) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k u^k, \qquad c_k \geqq o, \qquad \text{pour} \qquad o \leqq u \leqq b;$$

$$F(u) = \sum_{k=0}^{\infty} d_k u^k, \qquad |d_k| \leqq c_k, \qquad \text{pour} \quad -b \leqq u < o.$$

Il reste à démontrer que $c_k = d_k$. Prenons c tel que $o < c < b$. Par le raisonnement prouvant la proposition 2, $\Delta^k(v) F \in \mathbf{F}(Q; c, c)$ si v est un nombre positif assez petit. Quel que soit $H \in \mathbf{F}(Q; c, c)$ nous avons $H - H(o) \in \mathbf{F}(Q; c, c)$ et ainsi, par l'axiome 2,

$$|H(-u) - H(o)| \leqq H(u) - H(o) \qquad \text{pour chaque } u, \qquad o < u < c.$$

Cette inégalité, appliquée à $H = \Delta^k(v) F$ pour des choix convenables de u et v, montre que $c_k = d_k$.

Soit G un groupe topologique; P (G) désigne l'ensemble de toutes les fonctions réelles continues définies-positives sur G. $Z_2 = \{o, e\}$ désigne le groupe d'ordre 2. Un calcul facile prouve

LEMME 1. — *Donnons-nous* $\varphi \in P(G)$ *et* $\psi \in R^G$. *Soit* f *la fonction définie sur* $Z_2 \oplus G$ *par* $f(o, x) = \varphi(x)$, $f(e, x) = \psi(x)$. *Pour que* $f \in P(Z_2 \oplus G)$ *il faut et il suffit que* $\varphi + \psi \in P(G)$ *et* $\varphi - \psi \in P(G)$.

THÉORÈME 1 : $\bigcap_n \mathbf{F}(P(Z_2^n); B) = \mathbf{M}(B)$.

Démonstration. — Soit Z_2^∞ le groupe commutatif dénombrable dont les éléments sont d'ordre 2. Nous avons $\bigcap \mathbf{F}(P(Z_2^n); B) = \mathbf{F}(Q; B)$ où

$Q = P(Z_2^\infty)$. La proposition 1 s'applique à Q, et, d'autre part, des applications convenables du lemme 1 montrent que Q satisfait les axiomes 1 et 2.

Notons Q_n l'ensemble de toutes les matrices réelles symétriques semi-définies-positives d'ordre n. Nous considérons Q_n comme un sous-ensemble de R^{n^2}.

THÉORÈME 2 : $\bigcap_n \mathbf{F}(Q_n; B) = \mathbf{M}(B)$ (3).

Démonstration. — En remarquant les inclusions $\mathbf{F}(P(Z_2^n); B) \subset \mathbf{F}(Q_N; B)$ où $N = 2^n$, nous déduisons le théorème 2 du théorème 1 et de la proposition 1.

THÉORÈME 3 : $\mathbf{F}(P(R); B) = \mathbf{M}_c(B)$.

Pour la démonstration nous avons besoin du

LEMME 2. — *Supposons qu'il existe un homomorphisme continu* $h : G_1 \to G_2$ *appliquant le groupe topologique* G_1 *sur un sous-groupe partout dense du groupe topologique* G_2. *Alors* $\mathbf{F}_c(P(G_1); B) \subset \mathbf{F}_c(P(G_2); B)$.

Démonstration. — Supposons $\varphi \in P(G_2)(B)$ et $F \in \mathbf{F}_c(P(G_1); B)$. Alors $\varphi \circ h \in P(G_1)$; donc $F(\varphi)$ est une fonction continue sur G_2, définie-positive sur le sous-groupe dense hG_1. Nous en déduisons que $F(\varphi) \in P(G_2)$ en remarquant que la condition d'être définie-positive s'exprime par des inégalités, dont chacune n'emploie qu'un nombre fini des points de G_2.

Démonstration du théorème 3. — Soit T le groupe additif des réels mod 1. Nous appliquons le lemme 2 pour des homomorphisme convenables $h_n : R \to T^n$. Nous avons $\mathbf{F}_c(P(R); B) \subset \mathbf{F}_c(P(T^n); B)$ pour chaque n, et nous voyons aisément que $\mathbf{F}_c(P(T^n); B) \subset \mathbf{F}(P(Z_2^n); B)$. Donc, nous concluons du théorème 1 que $\mathbf{F}_c(P(R); B) \subset \mathbf{M}(B)$. C'est banal que les fonctions appartenant à $\mathbf{F}(P(R); B)$ sont continues sur B et que les éléments de $\mathbf{M}_c(B)$ opèrent sur $P(R)(B)$.

Enfin, par un raisonnement un peu long, on déduit du théorème 3, au moyen des techniques de l'analyse harmonique, le résultat suivant :

THÉORÈME 4. — *Soit* G *un groupe commutatif localement compact contenant au moins un élément d'ordre infini. Si* G *est discret,* $\mathbf{F}(P(G); B) = \mathbf{M}(B)$; *sinon* $\mathbf{F}(P(G); B) = \mathbf{M}_c(B)$ (4).

Remarque. — Il se peut qu'il n'existe pas un caractère continu sur G prenant la valeur -1. Dans ce cas il faut toujours se borner aux intervalles $B = [-a, b]$ où $a < b$.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) Fellow of the Alfred P. Sloan Foundation.

(2) *Voir* D. V. WIDDER, *The Laplace Transform*, Princeton, 1946, chap. IV.

(3) Notre résultat est un peu plus général que celui de I. J. SCHŒNBERG, *Duke J.*, 9, 1942, p. 96-108.

(4) Ce résultat est connu dans le cas G = groupe additif des entiers, B = intervalle ouvert symétrique. *Voir* W. RUDIN, *Duke J.*, 26, 1959, p. 617-622. Notre démonstration a peu en commun avec celle de Rudin.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Formule de Gauss-Bonnet-Chern en métrique de signature quelconque.* Note de M. **André Avez**, présentée par M. Henri Villat.

Validité de la formule de Gauss-Bonnet pour les variétés compactes munies d'une métrique riemannienne de signature quelconque. Applications aux variétés d'Einstein et à une généralisation d'un résultat de Milnor.

Théorème. — *Soit V_{2k} une variété compacte orientable de dimension $2k$ munie d'une métrique riemannienne $g_{\alpha\beta}$ à p carrés positifs, $2k-p$ carrés négatifs. Si $\eta_{\alpha_1\ldots\alpha_{2k}}$ est l'élément de volume de V_{2k}, $R_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ son tenseur de courbure pour la métrique $g_{\alpha\beta}$, la caractéristique d'Euler-Poincaré de la variété est donnée par*

$$\chi(V_{2k}) = \frac{(-1)^{\left[\frac{p}{2}\right]}}{2^{2k}\pi^k k!}\int_{V_{2k}} \Delta\eta, \tag{1}$$

où

$$\Delta = \eta_{\alpha_1\ldots\alpha_{2k}}\eta_{\beta_1\ldots\beta_{2k}} R^{\alpha_1\alpha_2,\beta_1\beta_2}\ldots R^{\alpha_{2k-1}\alpha_{2k},\beta_{2k-1}\beta_{2k}}. \tag{2}$$

Preuve. — On sait que si $g_{\alpha\beta}$ est elliptique [1] :

$$\chi(V_{2k}) = \frac{(-1)^k}{2^{2k}\pi^k k!}\int_{V_{2k}} \Delta\eta,$$

où la 2 k-forme duale de Δ est

$$\star\Delta = \eta_{\alpha_1\ldots\alpha_{2k}}\Omega^{\alpha_1\alpha_2}\wedge\ldots\wedge\Omega^{\alpha_{2k-1}\alpha_{2k}},$$

les $\Omega_{\alpha\beta}$ étant les 2-formes locales de courbure. On en déduit immédiatement

$$\Delta = \eta_{\alpha_1\ldots\alpha_{2k}}\eta_{\beta_1\ldots\beta_{2k}} R^{\alpha_1\alpha_2,\beta_1\beta_2}\ldots R^{\alpha_{2k-1}\alpha_{2k},\beta_{2k-1}\beta_{2k}},$$

c'est-à-dire (2). Le théorème est vrai en métrique elliptique.

Supposons que V_{2k} admette une métrique riemannienne $g^{*}_{\alpha\beta}$ à p carrés positifs. Cette métrique peut être obtenue de la manière suivante [2] : V_{2k} admet un champ différentiable de p-plans. Une métrique elliptique $g_{\alpha\beta}$ induit sur ces p-plans une métrique $a_{\alpha\beta}$ et sur les $(2k-p)$-plans orthogonaux une métrique $b_{\alpha\beta}$ avec

$$g_{\alpha\beta} = a_{\alpha\beta} + b_{\alpha\beta}.$$

Pour $t \in R$, considérons le tenseur

$$l_{\alpha\beta}(t) = g_{\alpha\beta} + t\,b_{\alpha\beta}. \tag{3}$$

Il définit sur V_{2k} une métrique riemannienne régulière pour $t \neq -1$ qui est elliptique pour $t > -1$ et à p carrés positifs pour $t < -1$. On peut prendre

$$g^{*}_{\alpha\beta} = l_{\alpha\beta}(-2).$$

Le tenseur inverse de (3) est donné par

$$(4)\qquad l^{\alpha\beta}(t) = g^{\alpha\beta} - \frac{t}{1+t} b^{\alpha\beta}.$$

Si $\Gamma^{\gamma}_{\alpha\beta}(t)$ sont les symboles de Christoffel relatifs à $l_{\alpha\beta}(t)$, on sait que les $C^{\gamma}_{\alpha\beta}(t) = \Gamma^{\gamma}_{\alpha\beta}(t) - \Gamma^{\gamma}_{\alpha\beta}(0)$ définissant un tenseur. En introduisant des coordonnées normales relatives à $g_{\alpha\beta} = l_{\alpha\beta}(0)$, on obtient aisément

$$(5)\qquad C^{\gamma}_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{2} l^{\gamma\sigma}(t)\left(\nabla_{\alpha} l_{\sigma\beta}(t) + \nabla_{\beta} l_{\sigma\alpha}(t) - \nabla_{\sigma} l_{\alpha\beta}(t)\right),$$

où ∇_{α} est l'opérateur de dérivation covariante dans la connexion riemannienne associée à $g_{\alpha\beta}$. On établit de même

$$(6)\qquad R_{\lambda\alpha.}{}^{\mu}{}_{\beta}(t) = R_{\lambda\alpha}{}^{\mu}{}_{\beta}(0) + \nabla_{\lambda} C_{\alpha}{}^{\mu}{}_{\beta}(t) - \nabla_{\alpha} C_{\lambda}{}^{\mu}{}_{\beta}(t) + C_{\lambda}{}^{\mu}{}_{\rho}(t) C_{\alpha}{}^{\rho}{}_{\beta}(t) - C_{\alpha}{}^{\mu}{}_{\rho}(t) C_{\lambda}{}^{\rho}{}_{\beta}(t).$$

Enfin pour l'élément de volume $\eta(t)$ associé à $l_{\alpha\beta}(t)$:

$$(7)\qquad \eta(t) = |1+t|^{k-\frac{p}{2}} \eta(0).$$

Si $\Delta(t)$ est l'expression (2) associée à $l_{\alpha\beta}(t)$, il résulte de (3), ..., (7) qu'au point x de V_{2k} :

$$\Delta(t) = |1+t|^{-p} \frac{P(t)}{(1+t)^{3k}},$$

où $P(t)$ est un polynome. Il en résulte que

$$(8)\qquad f(t) \equiv \frac{(-1)^k}{2^{2k}\pi^k k!} \int_{V_{2k}} \Delta(t)\,\eta(t) = |1+t|^{k-\frac{3p}{2}} \frac{Q(t)}{(1+t)^{3k}},$$

où $Q(t)$ est un polynome.

Supposons p pair ($p = 2p'$). Pour $t > -1$ (métrique elliptique), $f(t)$ est la caractéristique $\chi(V_{2k})$. Ainsi

$$Q(t) = \chi(V_{2k})(1+t)^{2k+3p'}$$

et pour tout t :

$$f(t) = \chi(V_{2k}) \frac{|1+t|^{k-3p'}}{(1+t)^{k-3p'}}.$$

Ainsi pour $t < -1$:

$$f(t) = (-1)^{k+p'} \chi(V_{2k}),$$

ce qui démontre la formule (1) dans ce cas.

Supposons p impair ($p = 2p' + 1$). Pour $t > -1$, on doit avoir

$$\frac{Q(t)}{(1+t)^{2k+3p'+1}} \frac{1}{\sqrt{1+t}} = \chi(V_{2k}),$$

ce qui nécessite $\chi(V_{2k}) = 0$ et $Q(t) = 0$, donc $f(t) = 0$; (1) est encore valable.

Remarque. — Le même principe permet d'étendre à une signature quelconque une expression classique des classes de Pontrjagin.

THÉORÈME. — *Si, en chaque point d'une variété compacte* V_n *munie d'une métrique de signature quelconque, la courbure sectionnelle ne change pas de signe,* $(-1)^{[n/2]}\chi(V_n)$ *est* $\geqq 0$. *Si n est pair et* $\chi(V_n) = 0$, *le rang du tenseur de courbure est inférieur à* $(n/2)$ ([3]).

Le tenseur de courbure est un tenseur symétrique R^{AB} sur l'espace des bivecteurs en $x \in V_{2k}$. η est un k-tenseur symétrique $\eta_{A_1 \ldots A_k}$ sur le même espace et

$$\Delta = \eta_{A_1 \ldots A_k} \eta_{B_1 \ldots B_k} R^{A_1 B_1} \ldots R^{A_k B_k}.$$

Si en x, $R^{AB}\varphi_A\varphi_B \geqq 0$ (resp. $\leqq 0$) pour tout bivecteur φ_A, $\Delta \geqq 0$, ce qui d'après (1) démontre la propriété. Si $\chi(V_{2k}) = 0$, alors $\Delta = 0$ et l'on voit aisément que rang $R^{AB} < k$.

THÉORÈME. — *Soit* V_4 *une variété d'Einstein elliptique compacte. Alors* $\chi(V_4) \geqq 0$ *et si* $\chi(V_4) = 0$, V_4 *est localement euclidienne* ([4]).

On a, en effet, dans ce cas :

$$\Delta = R_{\alpha\beta\gamma\delta} R^{\alpha\beta\gamma\delta}.$$

THÉORÈME. — *Soit* V_4 *une variété d'Einstein hyperbolique normale compacte. Si* V_4 *est statique orthogonale, elle est localement euclidienne.*

En repères orthonormés avec l_4 selon le vecteur de Killing, $R_{ij,k4} = 0$ et ([5])

$$\Delta = \Sigma (R_{ij,kl})^2 + 4 \Sigma (R_{i4,j4})^2 \geqq 0,$$

on a $\chi(V_4) = 0$, donc $\Delta = 0$ et le tenseur de courbure est nul.

(1) S. S. CHERN, *Ann. Math.*, 45, 1944, p. 747-752.

(2) STEENROD, *The topology of fibre bundles*, Princeton University Press, p. 206.

(3) En signature elliptique et $n = 4$ ce théorème est dû à Milnor (cité par S. S. CHERN, *Abhand Sem.*, Hamburg, 1956, p. 33).

(4) Résultat dû à Marcel Berger qui me l'a communiqué. *Voir* aussi LICHNEROWICZ, *Proc. of the Ins. Congress Harvard*, 2, 1950, p. 219.

(5) LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation*, Masson, Paris, 1954, p. 119.

SERVOMÉCANISMES. — *Principe d'une méthode de recherche d'optimum.* Note (*) de MM. **René Perret** et **Roland Rouxel**, transmise par M. Louis Néel.

Une méthode de recherche automatique du point de fonctionnement optimal d'un système est exposée. Cette méthode est valable pour les systèmes doués d'une constante de temps.

Nous considérons un système dont le fonctionnement peut être caractérisé par un critère de mérite $f(x)$, fonction d'une grandeur d'action x, et qui présente une valeur minimale pour une valeur x_0 de x. Au voisinage de l'origine, $f(x)$ peut être approché par une valeur αx^2. Cette valeur minimale x_0 dépend en particulier du régime de fonctionnement du système, des perturbations internes ou externes auxquelles est soumis le système. Il est à noter que cette valeur x_0 ne peut être mesurée. Par ailleurs, nous supposons que la mesure de $f(x)$ ne peut s'effectuer que par l'intermédiaire d'un élément possédant une constante de temps τ. La valeur τ est inconnue et susceptible de varier. La figure 1 schématise la structure étudiée. $h(x)$ est la fonction effectivement mesurable.

La recherche automatique du fonctionnement optimal consiste à asservir $x(t)$ à $h[x(t)]$, à l'aide d'un calculateur (c). Ce dernier élabore le signe et l'amplitude de la dérivée dx/dt afin que :

a. à partir de conditions initiales quelconques, le système évolue toujours vers l'optimum x_0;

b. en présence de perturbations, il se maintienne au régime optimal de fonctionnement.

Notons que ne connaissant pas la valeur instantanée x_0, on ne peut agir que sur la variation de x.

L'amplitude de l'action est choisie constante. Son signe est déterminé par la règle suivante : le signe est modifié chaque fois que la dérivée seconde $d^2 h[x(t)]/dt^2$ passe d'une valeur négative à une valeur positive (commutation naturelle). Cette commutation est répétée avec une période déterminée aussi longtemps que la dérivée seconde reste positive (commutation forcée).

L'utilisation du signe de la dérivée seconde comme critère de commutation naturelle a pour rôle :

a. de donner à la dérivée première une valeur négative dont l'amplitude tend à conserver des valeurs élevées, ce qui assure une convergence rapide;

b. d'apprécier la tendance d'évolution du système, ce qui évite des oscillations nuisibles lors de la recherche de l'optimum.

La commutation forcée assure la stabilité en tenant compte, d'une part de conditions initiales défavorables qui ne permettent pas au système de

commuter naturellement et, d'autre part, en limitant la durée de l'instabilité dans le cas où, après commutation, le système diverge.

L'intérêt de l'utilisation du signe de la dérivée seconde comme critère de commutation est double :

a. l'optimum est atteint en un temps de l'ordre de la constante de temps τ du système;

b. la période de la commutation forcée peut être choisie de l'ordre du vingtième de la constante de temps, ce qui permet une compensation efficace des perturbations rapides.

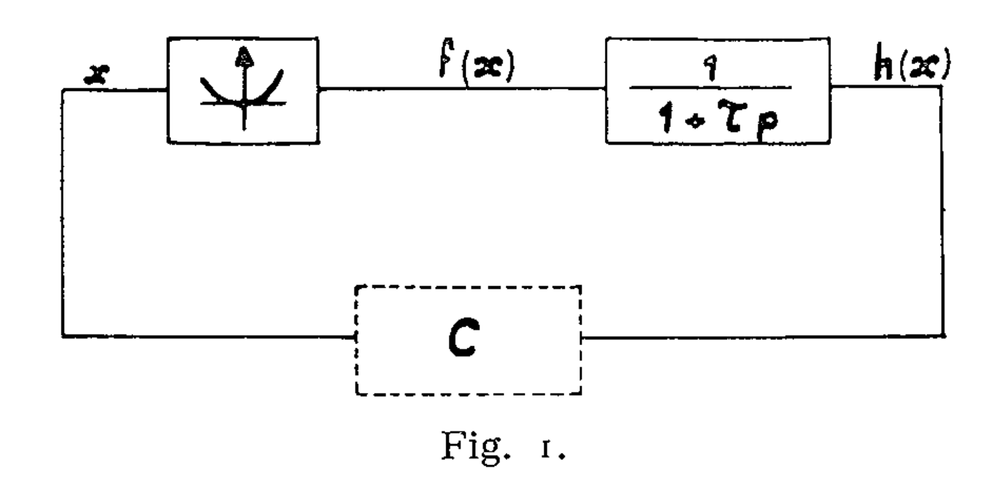


Fig. 1.

La validité de la méthode a été établie par l'étude du système d'équations qui représente l'évolution dynamique de la fonction h :

$$\tau\frac{dh}{dt}+h=\alpha x^2,\qquad \frac{dx}{dt}=\varepsilon K.$$

ε a pour valeur plus ou moins 1, suivant le signe de l'action. K est une constante.

Le solution générale de ce système s'écrit

$$H=\frac{X^2}{2}-\varepsilon X+1+\lambda e^{-\varepsilon X}.$$

On a utilisé dans cette expression les variables sans dimensions :

$$X=\frac{x}{K\tau},\qquad H=\frac{h}{2\alpha K^2\tau^2}.$$

Le paramètre λ dépend des valeurs initiales des variables. La figure 2 indique les trajectoires pour $\varepsilon=-1$.

Pour $\varepsilon=1$, on obtiendrait le réseau symétrique par rapport à l'axe vertical. Ces réseaux permettent de suivre aisément la trajectoire du système à partir de conditions initiales données. En effet, les commutations naturelles s'effectuent suivant la parabole H^- (pour $\varepsilon=-1$) et suivant la parabole symétrique H^+ pour $\varepsilon=+1$. Une commutation forcée se situe toujours sur un arc de courbe à concavité positive et succède à une commutation naturelle avec un écart constant de l'abscisse, X étant proportionnel au temps. Dans ces conditions, on distingue trois types

possibles d'évolution caractérisés par les types successifs de commutation qui interviennent :

Type 1 : Commutations naturelles.

Type 2 : Commutations alternées naturelles-forcées.

Type 3 : Commutations forcées pendant la première partie de la trajectoire : ensuite, elles rejoignent le type 2.

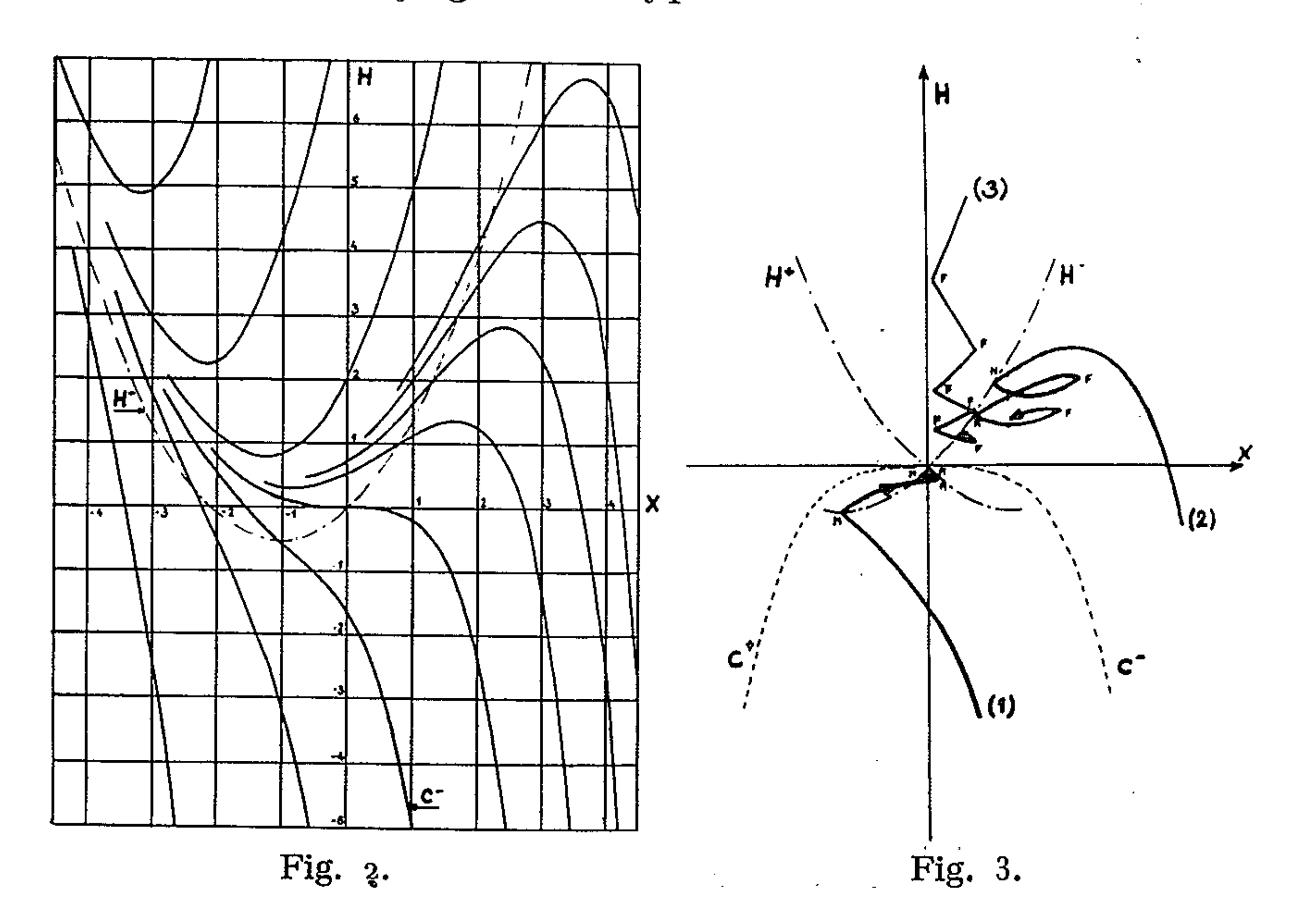


Fig. 2. Fig. 3.

La figure 3 montre les trois cas possibles selon les conditions initiales. Ces dernières, suivant les types d'évolution, sont contenues dans les zones limitées par les courbes H^- et H^+, d'une part, et d'autre part, les trajectoires particulières C^- et C^+ ($\lambda = -1$). De toute façon, le fonctionnement du système évolue vers un cycle limite voisin de l'origine.

Cette méthode de recherche d'optimum a été expérimentée sur un alternateur couplé au réseau en vue de minimiser les pertes ohmiques, quel que soit le régime.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(*Institut Battelle, Genève* et *Institut Polytechnique, Grenoble.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les solutions en coordonnées sphériques des équations générales des particules à spin.* Note (*) de M. **André Jolivet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Détermination des fonctions d'ondes en coordonnées sphériques dans le cas des particules de spin quelconque en utilisant une représentation permettant d'exprimer ces fonctions d'ondes par des formules simples.

Nous considérons une particule de spin total maximal $n\,(\hbar/2)$ décrite par les équations de la théorie de la fusion de M. Louis de Broglie [1] :

$$(1)\quad \begin{cases} [p_\mu \Gamma^\mu + i m_0 c]\,\psi_{i_1\ldots i_n} = 0 & \left(p_\mu = i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x^\mu},\ x^4 = ict,\ \mu = 1, 2, 3, 4\right); \\ (\Gamma^\mu)_{i_1\ldots i_n;\,l_1\ldots l_n} = \dfrac{1}{n}\displaystyle\sum_{r=1}^{n} \delta_{i_1 l_1}\ldots(\gamma^\mu)_{i_r l_r}\ldots\delta_{i_n l_n} & (i_1, \ldots, i_n;\ l_1, \ldots, l_n = 1, 2, 3, 4). \end{cases}$$

Soit S_p, S'_p, S^2 les matrices définies par

$$(2)\quad \begin{cases} (S_p)_{i_1\ldots i_n;\,l_1\ldots l_n} = \dfrac{\hbar}{2}\displaystyle\sum_{r=1}^{n} \delta_{i_1 l_1}\ldots(\sigma_p)_{i_r l_r}\ldots\delta_{i_n l_n}; \\ (S'_p)_{i_1\ldots i_n;\,l_1\ldots l_n} = \dfrac{\hbar}{2}\displaystyle\sum_{r=1}^{n} \delta_{i_1 l_1}\ldots(\rho_p)_{i_r l_r}\ldots\delta_{i_n l_n} \qquad (p = 1, 2, 3); \\ S^2 = (S_1)^2 + (S_2)^2 + (S_3)^2 = (S'_1)^2 + (S'_2)^2 + (S'_3)^2. \end{cases}$$

La représentation irréductible de l'équation (1) correspondant au spin total $n\,(\hbar/2)$ et les matrices correspondant à (2) sont obtenues en appliquant à l'équation (1) et aux matrices (2) l'opérateur de projection η [2] tel que

$$\eta_{i_1\ldots i_n;\,l_1\ldots l_n}\,\psi_{l_1\ldots l_n} = \psi^s_{i_1\ldots i_r\ldots i_s\ldots i_n} = \psi^s_{i_1\ldots i_s\ldots i_r\ldots i_n}.$$

Considérons cette représentation irréductible. Si nous appelons n_1, n_2, n_3, n_4 les nombres d'indices i qui ont respectivement les valeurs 1, 2, 3, 4, la solution des équations d'ondes s'écrit sous la forme d'une matrice colonne à $[(n+1)(n+2)(n+3)]/6$ dimensions dont les éléments seront notés $\varphi_{n_1 n_2 n_3 n_4}$,

$$\psi^s_{i_1\ldots i_n} = \left[\frac{n_1!\,n_2!\,n_3!\,n_4!}{n!}\right]^{\frac{1}{2}} \varphi_{n_1 n_2 n_3 n_4}.$$

On a dans cette représentation :

$$(\Gamma^\mu)_{n_1 n_2 n_3 n_4;\,n_1 n_2 n_3 n_4} = \sum_{r=1}^{4} (\gamma^\mu)_{rr}\frac{n_r}{n};$$

$$(\Gamma^\mu)_{n_\alpha n_\beta n_\gamma n_\delta;\,n_\alpha - 1,\, n_\beta + 1,\, n_\gamma n_\delta} = \frac{[n_\alpha(n_\beta+1)]^{\frac{1}{2}}}{n}(\gamma^\mu)_{\alpha\beta};$$

$$(S_p)_{n_\alpha n_\beta n_\gamma n_\delta;\,n_\alpha - 1,\, n_\beta + 1,\, n_\gamma n_\delta} = \frac{\hbar}{2}[n_\alpha(n_\beta+1)]^{\frac{1}{2}}(\sigma_p)_{\alpha\beta};$$

$$(S'_p)_{n_\alpha n_\beta n_\gamma n_\delta;\,n_\alpha - 1,\, n_\beta + 1,\, n_\gamma n_\delta} = \frac{\hbar}{2}[(n_\alpha(n_\beta+1]^{\frac{1}{2}}(\rho_p)_{\alpha\beta}.$$

α, β, γ, δ est une permutation de 1, 2, 3, 4.

Les opérateurs S_3, S'_3, S^2 forment dans l'espace des spins un ensemble complet d'observables qui commutent. Nous prenons une représentation telle que S_3, S'_3, S^2 soient diagonales. Soit $\Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2}$ les composantes dans cette nouvelle représentation ($\alpha = n/2$) :

$$S_3\Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2} = \hbar m_2 \Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2}; \quad S'_3\Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2} = \hbar a_4 \Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2}; \quad S^2\Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2} = \hbar^2 j_2 (j_2+1)\Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2};$$

$$j_2 = \alpha,\ \alpha - 1,\ \ldots,\ 0, \quad \text{si } \alpha \text{ entier}, \qquad j_2 = \alpha,\ \alpha - 1,\ \ldots,\ \frac{1}{2} \quad \text{si } \alpha \text{ demi-entier},$$

$$a_4,\ m_2 = -j_2,\ -j_2 + 1,\ \ldots,\ j_2.$$

Nous avons

$$\Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2} = B\varphi_{n_1 n_2 n_3 n_4}; \qquad (A)^{j_2} = B(A)^{n_i}B^{-1}.$$

$(A)^{n_i}$ est un opérateur de la représentation $(n_1\, n_2\, n_3\, n_4)$ et $(A)^{j_2}$ l'opérateur correspondant de la représentation $(\alpha\, a_4\, m_2\, j_2)$.

Les éléments de la matrice unitaire B sont déterminés par le système d'équations

$$(3) \qquad \begin{aligned} &[\alpha(\alpha+1) - j_2(j_2+1) - n_1 n_4 - n_2 n_3](B^{-1})^{n_1 n_2 n_3 n_4}_{\alpha a_4 m_2 j_2} \\ &+ [n_1 n_4 (n_2+1)(n_3+1)]^{\frac{1}{2}} (B^{-1})^{n_1-1, n_2+1, n_3+1, n_4-1}_{\alpha a_4 m_2 j_2} \\ &+ [n_2 n_3 (n_1+1)(n_4+1)]^{\frac{1}{2}} (B^{-1})^{n_1+1, n_2-1, n_3-1, n_4+1}_{\alpha a_4 m_2 j_2} = 0. \end{aligned}$$

Nous imposons les conditions de phase :

$$(S^+)_{\alpha a_4 m_2 j_2;\alpha a_4, m_2-1, j_2} = \hbar[(j_2+m_2)(j_2-m_2+1)]^{\frac{1}{2}};$$
$$(S'^+)_{\alpha a_4 m_2 j_2;\alpha, a_4-1, m_2 j_2} = \hbar[(j_2+a_4)(j_2-a_4+1)]^{\frac{1}{2}}.$$

Dans tout ce qui va suivre nous utilisons la représentation principale des matrices γ.

Potentiel à symétrie sphérique. — Nous trouvons dans ce cas les intégrales premières $M_3 = L_3 + S_3$ et $M^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2$. La solution exprimée en coordonnées sphériques satisfait à

$$M_3\Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2} = \hbar m \Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2} \qquad \text{et} \qquad M^2\Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2} = \hbar j(j+1)\Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2},$$

ce qui nous donne pour la composante $\Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2}$ l'expression

$$\Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2} = \sum_{\gamma=-j_2}^{j_2} F(r)^{j+\gamma}_{\alpha a_4, -j_2, j_2} \frac{\beta(j+\gamma,\ m_2,\ j_2)}{\beta(j+\gamma,\ -j_2,\ j_2)} Y^{m-m_2}_{j+\gamma}(\theta, \varphi),$$

dans laquelle les $Y^{m-m_2}_{j+\gamma}(\theta,\ \varphi)$ sont les fonctions sphériques normées. Les $\beta(j+\gamma,\ m_2,\ j_2)$ sont les coefficients de Clebsch-Gordon

$$\langle j+\gamma,\ j_2,\ m-m_2,\ m_2 \,|\, j+\gamma,\ j_2,\ j,\ m\rangle$$

(convention de Condon et Shortley) multipliés par le facteur $(-1)^{m-m_2}$.

Chaque représentation $\mathcal{D} j_2$ est de multiplicité $2j_2 + 1$.

Potentiel constant ou nul. — Dans ce cas on a, en outre, les intégrales premières :

$$p^2 \Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2} = \hbar^2 K^2 \Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2} \quad \text{et} \quad (\vec{p}.\vec{S}) \Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2} = \hbar^2 \nu K \Phi_{\alpha a_4 m_2 j_2}$$
$$(\nu = -j_2, -j_2 + 1, \ldots, j_2)$$

nous permettant d'écrire la solution en coordonnées sphériques sous la forme

$$\Phi^{\nu}_{\alpha a_4 m_2 j_2} = C^{\nu}_{\alpha a_4 j_2} \varphi^{\nu}_{j_2 m_2};$$
$$\varphi^{\nu}_{j_2 m_2} = \sum_{\gamma=-j_2}^{j_2} \left[\frac{1}{2j+2\gamma+1} \frac{(j+m+\gamma+j_2)!\,(j-m)!}{(j+m)!\,(j-m+\gamma-j_2)!} \right]^{\frac{1}{2}} \times \frac{\beta(j+\gamma, m_2, j_2)}{\beta(j+\gamma, -j_2, j_2)} b_{j_2}^{j+\gamma(\nu)} X_{j+\gamma}^{m-m_2}(r, \theta, \varphi).$$

$X_{j+\gamma}^{m-m_2}(r, \theta, \varphi) = Z_{j+\gamma}(K r)\, Y_{j+\gamma}^{m-m_2}(\theta, \varphi)$ [$Z_{j+\gamma}(K r)$ étant la solution générale de l'équation de Bessel sphérique d'ordre $j+\gamma$].

Les $b_{j_2}^{j+\gamma(\nu)}$ étant déterminés par les systèmes d'équations :

$$(4) \quad \frac{(2j-j_2+\gamma)(j_2-\gamma+1)}{2j+2\gamma-1} b_{j_2}^{j+\gamma-1(\nu)} - \frac{(2j+j_2+\gamma+2)(j_2+\gamma+1)}{2j+2\gamma+3} b_{j_2}^{j+\gamma+1(\nu)} = 2 i \nu b_{j_2}^{j+\gamma(\nu)} \qquad (b_{j_2}^{j+j_2(\nu)} = 1).$$

Les $C^{\nu}_{\alpha a j_2}$ sont déterminés par les équations d'ondes, ils peuvent se mettre sous la forme

$$C^{\nu}_{\alpha a_4 j_2} = C^{\nu}_{\alpha} d^{\nu}_{\alpha a_4 j_2} \left(\frac{K_1 + K_0}{K} \right)^{a_4}.$$

C^{ν}_{α} est une constante de normalisation, $d^{\nu}_{\alpha, -j_2, j_2} = 1$, $K_1 = [W/c + U]/\hbar$, $K_0 = m_0 c/\hbar$. On trouve notamment

$$d^{\nu}_{\alpha a_4 \alpha} = \left[\frac{(\alpha+a_4)!\,(\alpha-a_4)!}{2\alpha!} \right]^{\frac{1}{2}} (\alpha+\nu)!\,(\alpha-\nu)! \left[\sum_{\rho} \frac{(-1)^{\rho}}{\rho!\,(\alpha-\nu-\rho)!\,(\alpha-a_4-\rho)!\,(\nu-a_4+\rho)!} \right].$$

La sommation est faite de $\rho = a_4 - \nu$ si $a_4 - \nu \geqq 0$ de $\rho = 0$ si $a_4 - \nu \leqq 0$ jusqu'au plus petit des deux nombres $\alpha - \nu$ et $\alpha + a_4$.

En résumé, dans le cas du potentiel constant ou nul, les fonctions d'ondes en coordonnées sphériques s'écrivent :

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} &\Phi^{\nu}_{\alpha a_4 m_2 j_2} = C^{\nu}_{\alpha a_4 j_2} \varphi^{\nu}_{j_2 m_2}; \qquad C^{\nu}_{\alpha a_4 j_2} = C^{\nu}_{\alpha} d^{\nu}_{\alpha a_4 j_2} \left(\frac{K_1 + K_0}{K} \right)^{a_4}; \\ &\varphi^{\nu}_{j_2 m_2} = \sum_{\gamma=-j_2}^{j_2} \left[\frac{1}{2j+2\gamma+1} \frac{(j+m+\gamma+j_2)!\,(j-m)!}{(j+m)!\,(j-m+\gamma-j_2)!} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &\qquad \times \frac{\beta(j+\gamma, m_2, j_2)}{\beta(j+\gamma, -j_2, j_2)} b_{j_2}^{j+\gamma(\nu)} X_{j+\gamma}^{m-m_2}(r, \theta, \varphi). \end{aligned} \right.$$

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) L. DE BROGLIE, *Théorie générale des particules à spin*, Gauthier-Villars, Paris.

(2) G. PETIAU, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 503.

(*Laboratoire de Théories physiques, Institut Henri Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les transitions électromagnétiques dans les noyaux impair-impairs déformés.* Note (*) de M. **Alceu de Pinho**, présentée par M. Francis Perrin.

Les probabilités de transition réduites dans les noyaux impair-impairs déformés sont écrites en termes de celles calculées pour un noyau A-impair. Certains cas particuliers sont discutés.

Un noyau impair-impair est souvent décrit comme la superposition d'un « noyau impair de protons » et d'un « noyau impair de neutrons ». Les deux dernières particules impaires couplent leurs moments angulaires donnant lieu à un multiplet dont la dégénérescence est levée par l'interaction proton-neutron. Dans le cas d'un noyau déformé le moment angulaire de chaque particule n'est plus un bon nombre quantique, mais si le noyau possède un axe de symétrie les projections Ω_p et Ω_n des moments angulaires sur cet axe le seront. L'introduction d'une déformation entraîne quelques types de mouvements collectifs. Si la déformation est importante on est dans le domaine de l'approximation de couplage fort [(1), (2)] et l'on peut séparer le mouvement collectif (caractérisé par I, moment angulaire total, et ses projections K et M) du mouvement intrinsèque des nucléons [étudié par Nilsson (3) et caractérisé par les nombres quantiques N, n_z, Λ et Σ; $\Omega = \Lambda + \Sigma$]. Les orbites des particules autour de l'axe de symétrie ont une double dégénérescence ($\pm\Omega$). Dans un noyau impair-impair déformé le couplage des deux dernières particules impaires ne donne qu'un doublet $\Omega = \Omega_p + \Omega_n$ et $\Omega = |\Omega_p - \Omega_n|$. D'après Gallagher et Moszkowski (4), l'état de moindre énergie est celui où les projections des spins intrinsèques sur l'axe de symétrie sont parallèles. Si la symétrie est axiale $K = \Omega$. La fonction d'onde d'un noyau impair-impair dans un état de parité P et spin I avec projections M et K ($= \Omega$) est donnée par

$$(1)\quad |I(P)MK = \Omega = \Omega_1 \pm \Omega_2\rangle = \frac{(2I+1)^{\frac{1}{2}}}{4\pi}\sum_{l_1 l_2}\sum_{\Sigma_1\Sigma_2} a_{l_1}^{\Omega_1-\Sigma_1} a_{l_2}^{\Omega_2-\Sigma_2} \times \{\chi_{\Sigma_1}^{\Omega_1-\Sigma_1}(1)\,\chi_{\pm\Sigma_2}^{\pm\Omega_2\mp\Sigma_2}(2)\,D^{I}_{M,K}(\theta_i) - P(-)^{I} \times \chi_{-\Sigma_1}^{-\Omega_1+\Sigma_1}(1)\,\chi_{\mp\Sigma_2}^{\mp\Omega_2\pm\Sigma_2}(2)\,D^{I}_{M_1-K}(\theta)\}.$$

Les fonctions d'onde intrinsèques χ sont les $|N\, l\, \Lambda\Sigma\rangle$ de la représentation dite « non couplée » de Nilsson (3).

Les transitions électromagnétiques dans les noyaux impairs-impairs déformés ont été discutées de façon très générale par Gallagher (5). Il a observé que les opérateurs électromagnétiques étant des opérateurs à une seule particule on ne peut pas changer à la fois l'état des deux particules. En fait, une des deux donnera lieu à une intégrale $\langle N'\, l'\, \Lambda'\, \Sigma' | N\, l\, \Lambda\Sigma\rangle$ égale au produit de fonctions δ de Kronecker. Pour quelques probabilités

de transition réduites typiques (auxquelles on peut réduire toutes les autres) nous avons trouvé

$$(2,1)\quad \Omega_1+\Omega_2\rightarrow\Omega'_1+\Omega_2;\qquad B(\lambda)=A^{(1)}(\lambda)\,C\,|G^{(1)}(\lambda)|^2,$$

$$(2,2)\quad \Omega_1+\Omega_2\rightarrow\Omega_1-\Omega'_2;\qquad B(\lambda)=A^{(2)}(\lambda)\,C\left|P'(-)^{I'-\Omega'_2-l'_2+\frac{1}{2}}b^{(2)}(\lambda)\,G^{(2)}(\lambda)\right|^2,$$

$$(2,3)\quad \Omega_1+\Omega_2\rightarrow\Omega'_1-\Omega_2;\qquad B(\lambda)=A^{(1)}(\lambda)\,C'\left|P'(-)^{I'-\Omega'_1-l'_1+\frac{1}{2}}b^{(1)}(\lambda)\,G^{(1)}(\lambda)\right|^2,$$

$$(2,4)\quad \Omega_1-\Omega_2\rightarrow\Omega_2-\Omega'_1;\qquad B(\lambda)=A^{(1)}(\lambda)\,C'\,|G^{(1)}(\lambda)|^2,$$

où C et C′ sont, respectivement, les carrés des coefficients de Clebsch-Gordan $\langle I\,K\,\lambda\,K'-K\,|\,I\,\lambda\,I'\,K'\rangle$ et $\langle I\,K\,\lambda-K'-K\,|\,I\,\lambda\,I'-K'\rangle$, les fonctions G (λ) et b (λ) sont définies par Nilsson [(1), p. 32] et les $A^{(p)}(\lambda)$ sont des constantes numériques :

$$(3)\qquad A^{(p)}(E\lambda)=\frac{2\lambda+1}{4\pi}\nu^\lambda\left[e^{(p)}+(-)^\lambda\frac{Ze}{A^\lambda}\right]^2;\qquad A(M\lambda)=\frac{2\lambda+1}{4\pi}\nu^{\lambda-1}\mu^2.$$

L'indice p = (1) ou (2) indique que les constantes et les nombres quantiques se réfèrent à la particule qui change d'état, μ est le magnéton nucléaire et $\nu=\hbar/M\,\omega_0\,(\delta)$ est la constante de l'oscillateur déformé.

A part les règles de sélections usuelles et celle imposée par le fait qu'une seule particule peut changer d'état (3), on trouve encore quelques restrictions imposées par le fait qu'il faut tenir compte des nombres quantiques du « niveau » et de ceux de la « particule ». Dans les transitions 2-2, par exemple, où il y a un changement du couplage relatif proton-neutron, une transition pour être permise ne doit pas avoir simplement $\lambda\geqq|K-K'|$, il faut avoir $\lambda\geqq K'_1+K_1$, une condition beaucoup plus sévère. En général, les transitions avec changement du couplage relatif sont sévèrement interdites.

Nous donnerons ensuite quelques résultats particuliers. On notera que les transitions M_1 entre les membres d'une même bande de rotation sont données toujours par la même expression (on ne trouvera pas dans les noyaux impairs-impairs, même quand $K=0$, les complications qu'on trouve dans les noyaux impairs avec $K=1/2$). Pour une transition M_1 d'énergie E entre les niveaux $I'+1$ et I' on a

$$(4)\qquad T(M_1)=\frac{\mu^2}{3\hbar}\left(\frac{E}{\hbar c}\right)^3\frac{2I'+1}{I'+1}\left[\Omega(g_\Omega-g_R)\right]^2,$$

où $\Omega g_\Omega=\Omega_1 g_{\Omega_1}+\Omega_2 g_{\Omega_2}$, g_Ω est donné par Nilsson (3) et $g_R\simeq Z/A$.

Une autre situation où les éléments de matrice se simplifient est la transition entre les membres du doublet $K=\Omega_1+\Omega_2$ et $K'=\Omega_1-\Omega_2$, $\Omega_1>\Omega_2$. Les fonctions d'onde intrinsèques étant les mêmes dans les deux niveaux la transition doit être plus rapide que les transitions de particule. Considérons la transition entre les niveaux $I=K$ et $I'=K'$;

avec $\lambda = |\Delta K| = 2\,\Omega_2$. Les transitions de ce genre sont magnétiques et la probabilité de transition réduite est données par

$$
\begin{aligned}
(5)\quad (\mathrm{M},\, 2\Omega_2) = {} & \mathrm{A}(\mathrm{M},\, 2\Omega_2)\left[\frac{2\mathrm{K} - 4\Omega_2 + 1}{2\mathrm{K}+1}\right] 4\Omega_2(4\Omega_2 - 1) \\
& \times \Bigg| \sum_{l_2 l'_2} \left[\frac{2 l_2 + 1}{2 l'_2 + 1}\right]^{\frac{1}{2}} \langle \mathrm{N}'_2 l'_2 \,|_r^{2\Omega_2 - 1}|\, \mathrm{N}_2 l_2 \rangle \langle l_2,\, 0,\, 2\Omega_2 - 1,\, 0 \,|\, l'_2,\, 0 \rangle \\
& \times \Bigg\{ g_s^{(2)} a_{l_2}^{\Omega_2 - \frac{1}{2}} a_{l'_2}^{\Omega_2 - \frac{1}{2}} \left\langle l\Omega_2 - \frac{1}{2}\, 2\Omega_2 - 1 - 2\Omega_2 + 1 \,\middle|\, l'_2 - \Omega_2 + \frac{1}{2} \right\rangle \\
& + \frac{2 g_l^{(2)}}{2\Omega_2 + 1} \Bigg[a_{l_2}^{\Omega_2 - \frac{1}{2}} a_{l'_2}^{\Omega_2 + \frac{1}{2}} \sqrt{\left(l'_2 + \Omega_2 + \frac{1}{2}\right)\left(l'_2 - \Omega_2 + \frac{1}{2}\right)} \\
& \times \left\langle l_2 \Omega_2 - \frac{1}{2}\, 2\Omega_2 - 1 - 2\Omega_2 + 1 \,\middle|\, l'_2 - \Omega_2 + \frac{1}{2} \right\rangle \\
& + a_{l_2}^{\Omega_2 + \frac{1}{2}} a_{l'_2}^{\Omega_2 - \frac{1}{2}} \sqrt{\left(l'_2 + \Omega_2 - \frac{1}{2}\right)\left(l'_2 - \Omega_2 + \frac{3}{2}\right)} \\
& \times \left\langle l_2 \Omega_2 + \frac{1}{2}\, 2\Omega_2 - 1 - 2\Omega_2 + 1 \,\middle|\, l'_2 - \Omega_2 + \frac{3}{2} \right\rangle \Bigg] \Bigg\} \Bigg|^2 .
\end{aligned}
$$

Quand $\Omega_2 = 1/2$ on peut introduire la partie collective de l'opérateur par les substitutions $g_s \to g_s - g_R$ et $g_l \to g_l - g_R$ [3].

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) A. Bohr, *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 26, n° 14, 1952.

(2) A. Bohr et B. A. Mottelson, *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 27, n° 16, 1953.

(3) S. G. Nilsson, *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 29, n° 16, 1955.

(4) C. J. Gallagher et S. A. Moszkowski, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 1282.

(5) C. J. Gallagher, *Nucl. Phys.*, 16, 1960, p. 215.

(*Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire, Orsay, Seine-et-Oise* et *Centre de Recherches physiques, Rio-de-Janeiro, Brésil.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Étude, par la méthode cryométrique à haute température, des interactions entre l'ion* $S^{=}$ *et divers ions métalliques, en liquide salin igné électrolyte fort (fluorure de sodium).* Note (*) de MM. **Georges Petit** et **Ali Seyyedi**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'étude des propriétés des solutions de sulfures métalliques dans les liquides salins portés à haute température, n'a pas encore été entreprise, du moins à notre connaissance.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'aborder ce problème dont la résolution nous donnait :

a. d'un point de vue théorique, d'une part, les divergences possibles entre les liaisons soufre métal et oxygène métal [les études sur les oxydes ayant fait de notre part l'objet de nombreuses recherches ([1])]; d'autre part, la détection de l'existence éventuelle d'un ion métallique libre issu de ces substances, permettant d'établir une théorie du mécanisme du dépôt électrolytique.

b. d'un point de vue pratique les solubilités des divers sulfures métalliques dans les milieux sel fondu, dont nous connaissons pour les uns et les autres l'importance industrielle.

Nous avons étudié ici les sulfures des métaux alcalinoterreux et de magnésium dans la deuxième colonne de la classification périodique; d'aluminium dans la troisième colonne; de silicium, titane, zirconium, thorium dans la quatrième.

Ces sulfures étaient obtenus en mettant en présence un ion soufre issu de Na_2S anhydre, et un donneur d'un ion métallique, (halogénure).

Nous avons vérifié cryométriquement (sous argon) :

a. que la dissolution d'un sulfure métallique préalablement existant donnait des résultats identiques à ceux observés lors de l'étude du soluté complexe (sulfure de zinc);

b. qu'aucune des substances composantes ne donnait lieu à la formation de cristaux mixtes.

Nous spécifions bien, en outre, que nous avons travaillé intentionnellement en milieu très dilué de façon à pouvoir négliger l'activité due à une interaction à distance sans regroupement, comme le montre la théorie des solutions régulières de Hildebrand ([2]). La coexistence de ces conditions préalables permet alors d'interpréter la courbe cryométrique dans le cadre de la théorie d'Arrhénius ([1]), l'idéalité étant transcrite par l'horizontalité en diagramme de Raoult [([3]), ([4])].

Nous avons obtenu les résultats suivants :

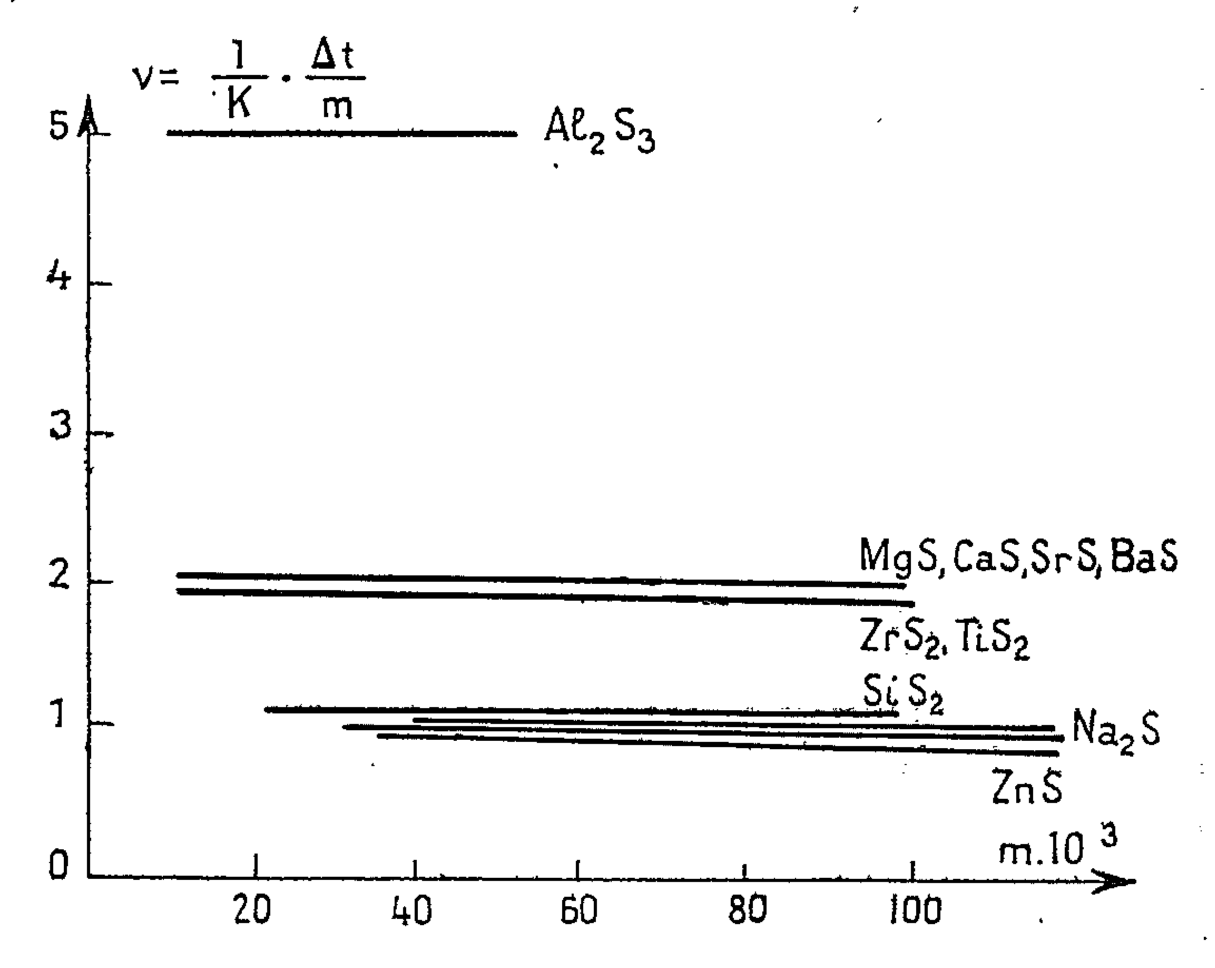
a. les sulfures des métaux alcalinoterreux et de magnésium donnent des horizontales pratiquement pour deux particules;

b. le sulfure d'aluminium donne cinq particules sans chute de courbe, ce qui sous-entend une coupure elle-même totale du sel de lanthane (métal plus positif). La clivabilité de ces sulfures est donc plus grande que celle des oxydes correspondants ([1]).

Les résultats sont particulièrement intéressants dans le cas des sulfures des éléments de la quatrième colonne (*figure*) :

a. le sulfure de silicium donne une valeur de $(1/K)(\Delta t/m) = 1$ révélant une non coupure de la liaison S—Si, parallèle à la non coupure de la liaison O—Si. Le sulfure de silicium n'est pas clivé;

b. Les sulfures de titane et de zirconium donnent une valeur de $(1/K)(\Delta t/m) = 2$.



c. le sulfure de thorium complètement clivé donne une valeur de $(1/K)(\Delta t/m) = 3$.

On constate donc en résumé :

a. une coupure d'autant plus aisée que le métal est plus positif. C'est un fait déjà noté pour les oxydes ([1]);

b. une labilité plus élevée de la liaison soufre métal par rapport à celle de la liaison oxygène métal;

c. une stabilité élevée de la liaison soufre élément pour une valence inférieure d'un métal, lorsque celui-ci se place parmi les moins positifs de la quatrième colonne.

Notons les deux faits suivants :

1° *Il existe un complexe de solvatation :* L'ion métallique est dans nos conditions le plus souvent solvaté. Il l'est certainement lorsque l'halogénure métallique (dont les constituants sont ici réunis) donne au moins un point indifférent dans son diagramme thermique avec l'halogénure de sodium.

En fait, nous aurons comme système unique (complexe parfait) ou très prédominant le complexe obtenu par un recul d'ionisation dû à l'action de masse des ions X^{--} en excès, sur la structure qui serait unique ou prédominante si la substance dissoute était seule (5), à l'état pur fondu.

2° *Le complexe est sans doute imparfait :* Mais ce complexe est sans doute imparfait et cela pour les raisons suivantes :

a. l'ensemble soluté + ex solvant dissous dans un autre solvant (fusible à température au plus égale à celle du bain en étude) montre une coupure totale à la limite de dilution infinie (6);

b. par addition d'un ion oxygène (apporté par BaO) il se forme, avec de nombreux fluorures un précipité d'oxyde métallique (7) insoluble.

On est donc, semble-t-il, en droit d'admettre que l'ion $S^{=}$ s'unit avec un ion simple formé par l'atome central issu de l'ion polycoordonné qui est alors un complexe imparfait.

Il est donc hautement probable que la détection de deux particules pour le système complexe (comportant initialement trois particules) $M^{IV} + 2S^{=}$ correspond à la naissance des ions complexes thiozirconyle, thiotitanyle $(ZrS)^{++}$, $(TiS)^{++}$, analogues aux ions connus zirconyle et uranyle $(Zro)^{++}$ $(UO)^{++}$ d'ailleurs détectés par cryométrie en milieu halogéné (1). Il est probable qu'à plus haute température nous aurions les ions thiosilicyles $(SiS)^{++}$.

Nous voudrions aussi noter que, si l'énumération dans une première analyse cryométrique des particules dissoutes ne peut évidemment détecter leur union possible avec celles du solvant, c'est-à-dire la solvatation des particules données par l'ensemble soluté complexe précédent (ex soluté + ex solvant), la cryométrie de ce complexe dans un autre solvant permet de détecter l'union possible entre elles, des particules du soluté complexe, donc la solvatation possible dans la solution initiale.

Nous pensons qu'un *ensemble d'énumérations*, dans des milieux polyparticulaires peut être structural.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) G. Petit, *Bull. Soc. Chim.*, Mise au point, 1957; *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 615 et 1555; 234, 1952, p. 1281; 241, 1955, p. 402; 249, 1959, p. 505; 251, 1960, p. 2514; Ali Seyyedi, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Paris novembre 1961; J. Harrison, *Thèse de Doctorat « Université »*, Paris, février 1956.

(2) H. Hildebrand et R. L. Scott, Reinhold, New-York, 1950; Scatchard, *Chem. Rev.*, 8, 1931, p. 321.

(3) Y. Doucet, *Revue Scientifique*, n° 3321, janvier 1953, p. 19.

(4) Y. Doucet et G. Petit, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 301.

(5) Foster, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 79, 1960, p. 919; G. Petit et Mlle Ch. Bourlange, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2833; Grotjheim, *Contribution to the theorie of Aluminium Electrolysis*, Trondjheim, 1956.

(6) G. Petit et Mlle Ch. Bourlange, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 457.

(7) Chu et Egan, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 79, 1960, p. 908.

ACOUSTIQUE. — *Relation entre la longueur de l'onde d'oscillation d'un jet d'air, et la longueur d'onde du son émis.* Note (*) de M. **François Canac**, et Mlle **Marie Merle**, présentée par M. Maurice Roy.

En observant au moyen d'une caméra électronique un jet sonique émis par une buse convergente, nous avons montré ([1]) l'existence d'oscillations de l'ensemble du jet et l'égalité, chaque fois, des fréquences de cette oscillation et de la fréquence discrète du son principal émis.

Mais, en mesurant sur les clichés les longueurs d'onde correspondantes, on constate qu'elles sont différentes et que pour une pression donnée la longueur d'onde de l'oscillation est plus petite que la longueur d'onde du son. Quand la pression croît, cette différence diminue et tend vers zéro, quand on atteint la limite de la fréquence d'émission. On remarque d'autre part que l'amplitude de l'oscillation du jet va en décroissant pour s'annuler à la limite.

Le tableau I rend compte des observations dans le cas d'une buse rectangulaire de 3,5 × 28 mm et d'un baffle circulaire de 40 mm de diamètre.

TABLEAU I.

	Pression (kgp/cm²).			
	3.	4.	5.	7.
Longueur d'onde du jet (en millimètres sur les clichés)...	1,1	>3	4,5	6
Longueur d'onde du son (en millimètres sur les clichés)...	2,62	4	4,7	6

TABLEAU II.

Pressions génératrices (kg/cm²).	Longueurs d'onde des sons émis (en mm sur les clichés).	Longueurs d'onde des oscillations du jet (en mm sur les clichés).
6,15	4 (*)	4
6	3,5 (*)	3,2
5,50	6,5	5,3
5	5,9	5
4,50	5,1	4
4	4,75	3,6
3,50	4,1	3
3	3,2	2,5
2,50	2,4	1,5
2,40	2,2	1,3
2,35	2,1	1,2
2,30	2	1,2
2,20	2	–

(*) Premier harmonique.

Avec la même buse, mais une baffle rectangulaire de 90 × 72 mm, les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II.

Au voisinage de la pression critique pour laquelle la structure continue du jet tend à disparaître, le son fondamental n'est plus visible mais on peut déceler des harmoniques et, en particulier, le premier harmonique bien net dont la fréquence se retrouve dans l'oscillation du jet.

Comme nous savons d'autre part que les deux fréquences considérées sont égales, les expériences précédentes montrent :

1° que la vitesse de déplacement d'ensemble du jet est plus petite que celle du son;

2° qu'elle s'en rapproche quand la pression génératrice augmente;

3° qu'elle tend à lui devenir égale quand la pression atteint la valeur critique d'émission.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1795.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Configurations de champs électromagnétiques de haute fréquence et magnétostatique associés en vue du confinement d'un plasma.* Note (*) de M. **Jacques Pottier**, présentée par M. Francis Perrin.

La fréquence du champ électromagnétique confinant un plasma peut être abaissée si l'on utilise conjointement un champ magnétique statique. On examine succinctement les conditions auxquelles doivent satisfaire de telles combinaisons et l'on propose quelques solutions.

Introduction. — Un champ électromagnétique de fréquence f exerce sur un plasma des forces qui comportent souvent une composante importante à la fréquence $2f$ sous l'action de laquelle, dans le cas d'un confinement, la frontière du plasma oscille [(1), (2), (3)]. Pour que l'amplitude de cette oscillation reste faible devant les dimensions du dispositif de confinement on est alors conduit à utiliser des fréquences assez élevées ce qui soulève un certain nombre de difficultés (2).

On peut penser à limiter les mouvements du plasma perpendiculairement à sa surface à l'aide d'un champ magnétique statique auxiliaire de façon à pouvoir par conséquent utiliser une fréquence plus basse.

Dispositions respectives des champs et du plasma. — Les lignes de force du champ magnétique statique B_0 doivent évidemment être à peu près parallèles à la surface du plasma. Si l'on impose au champ B_0 d'être un véritable champ statique dont des tubes de force délimitent le plasma, on devra donc le produire à l'aide d'un solénoïde refermé sur lui-même.

Des difficultés surgissent quand le champ électrique E est perpendiculaire à la surface du plasma ainsi que quand E est perpendiculaire à B_0 (inversion des forces exercées au passage de la fréquence de plasma et de la gyrofréquence) [(3), (4)]. Le cas où par rapport au tube de plasma B_0 et E sont sensiblement longitudinaux et donc B, composante magnétique du champ H. F., sensiblement transversale, présente par conséquent un intérêt particulier.

Le mécanisme du confinement est le suivant :

Des courants longitudinaux J_z sont engendrés dans le plasma selon la direction commune à E et B_0.

L'action de la composante azimutale B_θ du champ magnétique transversal sur ces courants fournit le gradient de pression moyen dans le temps $\nabla p = \langle J_z B_\theta \rangle$.

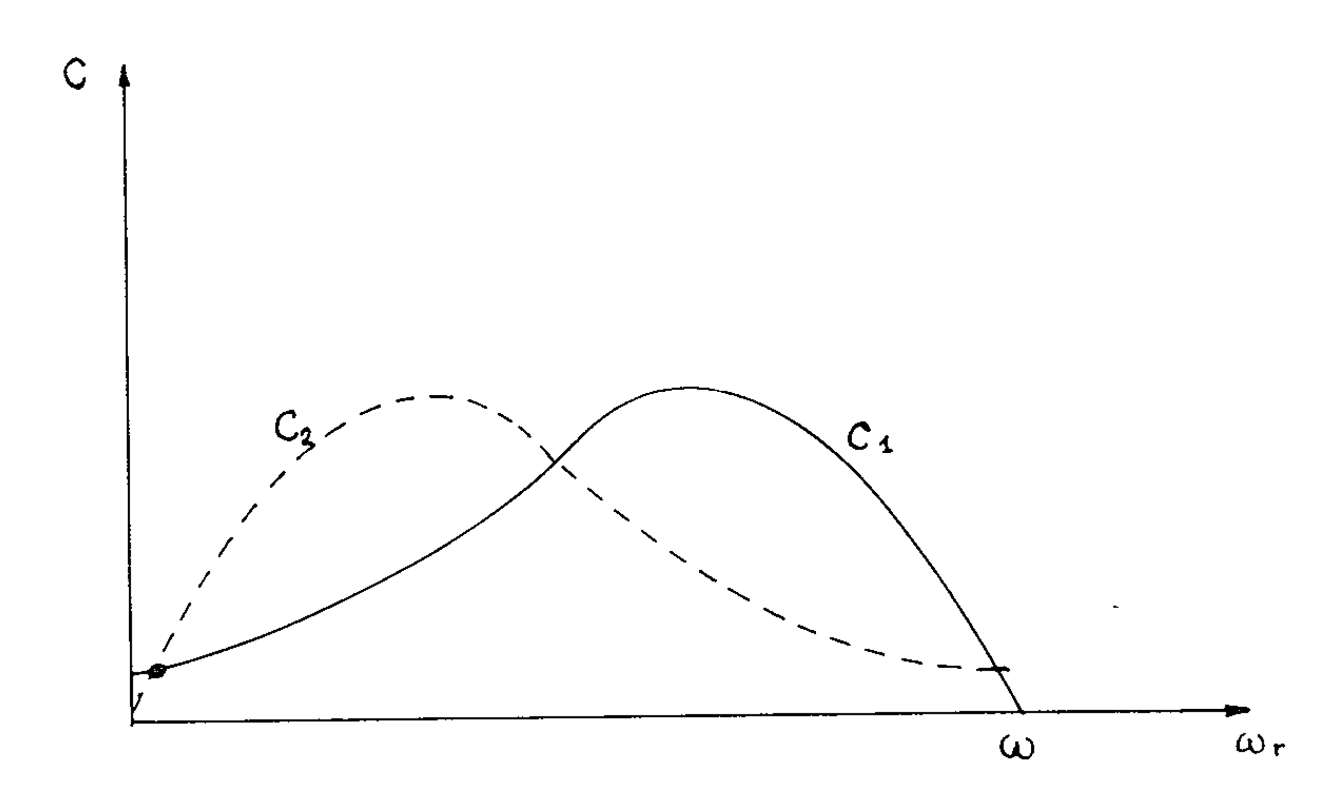
Pour éviter des fuites par les pôles magnétiques du champ H. F., on est conduit à utiliser des configurations tournantes de champs H. F.

Configurations tournantes des champs magnétiques multipolaires de haute fréquence. — L'utilisation de simples champs tournants se heurte à une difficulté, l'entraînement du plasma par le champ, effet dû à la composante réelle de la conductivité comme pour le rotor d'un moteur d'induc-

tion [(3), (5), (6)]. Si la vitesse angulaire ω_r du plasma peut approcher de la vitesse synchrone du champ ω, on peut considérer que le plasma n'est plus soumis qu'à un champ tournant à la faible vitesse de glissement $\omega_g = \omega - \omega_r$. Les courants J_z induits dans le plasma diminuent ainsi que ∇p mais des courants azimutaux J_θ peuvent apparaître, conduisant à un mécanisme de confinement différent, utilisant les forces en $J_\theta B_0$ déjà connu (6) et observé lors d'une expérience exposée dans une Note antérieure.

Dans le cas d'un plasma quasi totalement ionisé en régime permanent, les courants J_θ électroniques et ioniques s'annulent et ce procédé est mis en échec d'une façon difficile à tourner.

Pour utiliser alors le mécanisme en $\nabla p = \langle J_z B_\theta \rangle$, on peut utiliser deux configurations de champs magnétiques tournant à des vitesses différentes.



Le plasma ne peut alors pas être synchrone pour les deux mouvements à la fois. Un cas simple est celui où l'une des configurations est purement statique transversale à B_0 et l'autre tourne. La vitesse de rotation du plasma est déterminée par la caractéristique du couple en fonction de la vitesse de glissement du plasma par rapport au champ.

Si le plasma est fortement réactif on peut montrer que le couple est maximum pour une vitesse de glissement faible.

On a représenté (*fig.* 1) le couple C_1 exercé sur le plasma par le champ tournant à la vitesse ω et le couple de freinage C_2 exercé par le champ fixe.

On voit que la vitesse du plasma pour lesquels les couples s'équilibrent quand on part d'une vitesse nulle est faible, et que ce point de fonctionnement correspond à un équilibre stable. Dans le cas de plasma très peu réactif, la vitesse d'équilibre se rapprocherait de la vitesse moyenne.

En fait, des champs tournants à des vitesses différentes sont réalisés par des combinaisons linéaires de champs stationnaires de fréquences différentes. Une autre solution (imaginée simultanément par M. Taillet)

permettant de garder le plasma pratiquement immobile par rapport à un champ tournant consiste à inverser à une cadence suffisamment rapide le sens de rotation du champ.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) T. CONSOLI et R. LE GARDEUR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3178.
(2) D. G. DOW et R. C. KNECHTLI, *Journal of Electronics and Control U. S. A* 1959, p. 316.
(3) T. W. JOHNSTON, *R. C. A. Review*, 21, n° 4, 1960, p. 570.
(4) M. ERICSON, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 145.
(5) P. C. THONEMAN, W. T. COWHIG et P. A. DAVENPORT, *Nature*, Grande-Bretagne, 169, 1952, p. 34.
(6) H. BLEVIN et P. C. THONEMAN, Conférence de Salzbourg, 1961.

(*C. E. N., Saclay.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le calcul des moteurs d'induction à cage d'écureuil lorsque l'entrefer est périodique.* Note (*) de M. **Michel Poloujadoff**, transmise par M. Louis Néel.

Les moteurs à entrefer variable, comme le sont la plupart des moteurs à bobines-écrans, peuvent être étudiés par la méthode des champs tournants. L'établissement de la théorie est suivi de la comparaison avec une précédente étude basée sur la méthode du champ transversal.

Dans deux travaux antérieurs [(1), (2)], nous avions caractérisé un moteur d'induction à cage, à entrefer variable, par des constantes R_1, X_1, r_a, l_a, r_b, l_b et deux fonctions

$$M(\theta)=\sum_n(\mu_n\cos np\theta+\nu_n\sin np\theta)\qquad (n \text{ impair}),$$

$$L(\theta)=\sum_m(l_m\cos mp\theta+\lambda_m\sin mp\theta)\qquad (m \text{ pair}).$$

La position d'un cadre de la cage, numéroté k, est déterminée par

$$\theta_k=\theta_0+2\pi(k-1)q^{-1}+\nu\omega t p^{-1}$$

et les courants sont déterminés par $q+1$ équations :

$$(1)\qquad r_b(2j_k-j_{k+1}-j_{k-1})+2r_aj_k+l_b\frac{d}{dt}(2j_k-j_{k-1}-j_{k+1})$$
$$+2l_a\frac{dj_k}{dt}+\frac{d}{dt}[L(\theta_k)j_k]+\frac{d}{dt}[M(\theta_k)i_1]=0,$$

$$(2)\qquad u_1=R_1i_1+\frac{d}{dt}(L_1i_1)+\frac{d}{dt}\sum_k[M(\theta_k)j_k].$$

Nous avions démontré que le courant j_k peut s'écrire :

$$(3)\qquad j_k=C(\theta_k)\cos\omega t+S(\theta_k)\sin\omega t,$$

C et S étant des fonctions périodiques développables en série de Fourier, de valeur moyenne nulle et de période $2\pi p^{-1}$, puis nous avions donné au système (1) une forme classique relevant de la théorie du champ transversal, permettant une solution numérique du problème.

La présente Note a pour but de donner une deuxième solution, relevant de la théorie des champs tournants, et de montrer son équivalence avec la première.

Nous écrirons (3) sous la forme

$$(4)\qquad j_k=\sum_n\left[i_{nd}\cos(np\theta_k-\omega t+\varphi_{nd})+i_{ni}(np\theta_k+\omega t-\varphi_{ni})\right].$$

Les courants tels que $i_{nd}\cos(np\theta_k-\omega t+\varphi_{nd})$ correspondent à une force magnétomotrice d'ordre n tournant dans le sens direct, et $i_{ni}\cos(np\theta_k+\omega t-\varphi_{ni})$ à une force magnétomotrice d'ordre n tournant dans le sens inverse.

Lorsque nous développons le produit $L_k j_k$, nous voyons apparaître des termes comme, par exemple :

$$i_{n-i,d}\frac{l_i}{2}\cos(np\theta_k-\omega t+\varphi_{n-i,d})\quad\text{ou}\quad -i_{n+i,i}\frac{\lambda_i}{2}\sin(np\theta_k+\omega t-\varphi_{n+i,i}).$$

Ce sont ces termes qu'il faut dériver et introduire dans l'équation (1). Celle-ci, qui a pour but de déterminer des grandeurs indépendantes à la fois de la position du rotor et de la numérotation des cadres, se décompose alors naturellement en deux infinités d'équations, chacune groupant des termes de même ordre et de même classe (directe ou inverse). Dans chacune de ces équations, θ_k intervient dans tous les arcs, et l'on peut le supprimer. Les deux termes pris en exemple ci-dessus vont donc figurer dans deux équations différentes, et sous les formes

$$i_{n-i,d}\frac{l_i}{2}\cos(\omega t-\varphi_{n-i,d})\quad\text{et}\quad -i_{n+i,i}\frac{\lambda_i}{2}\sin(\omega t-\varphi_{n+i,i}).$$

On peut alors utiliser une notation complexe, et représenter $i_{nd}\cos(\omega t-\varphi_{nd})$ par I_{nd}, etc.

Dans l'équation directe d'ordre n, un courant I_{rd} interviendra alors sous la forme $j\omega m_{rndd}\ I_{rd}$; les coefficients complexes m sont donnés par le tableau :

r.	m_{rndd}.	m_{rndi}.	m_{rnid}.	m_{rnii}.
$n-i$	$\frac{l_i+j\lambda_i}{2}$	$\frac{l_{2n-i}-j\lambda_{2n-i}}{2}$	$\frac{l_{2n-i}+j\lambda_{2n-i}}{2}$	$\frac{l_i-j\lambda_i}{2}$
n	l_0	$\frac{l_{2n}-j\lambda_{2n}}{2}$	$\frac{l_{2n}+j\lambda_{2n}}{2}$	l_0
$n+i$	$\frac{l_i-j\lambda_i}{2}$	$\frac{l_{2n+i}+j\lambda_{2n+i}}{2}$	$\frac{l_{2n+i}+j\lambda_{2n+i}}{2}$	$\frac{l_i+j\lambda_i}{2}$

et l'on voit facilement qu'ils répondent aux relations

$$m_{nrdi}\equiv m_{rndi}\equiv\overline{m_{rnid}}\qquad\text{et}\qquad m_{rndd}\equiv m_{rnii}\equiv m_{nrdd}.$$

De plus, en séparant les équations, on est amené à poser

$$r_n=2r_a+4r_b\sin^2(np\pi q^{-1}),$$
$$l_n=2l_a+4l_b\sin^2(np\pi q^{-1}).$$

Les équations (1) et (2) prennent alors un aspect classique :

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} &U_1 = (R_1 + jX_1) I_1 + \sum_n \left[\left(\frac{jq\omega\mu_n}{2} + \frac{q\omega\nu_n}{2} \right) I_{nl} + \left(\frac{jq\omega\mu_n}{2} - \frac{q\omega\nu_n}{2} \right) I_{ni} \right], \\ &0 = \left(\frac{r_n}{1 - nv} + j\omega l_n \right) I_{nl} + j\omega_{nnld} I_{nl} + j\omega m_{nnil} I_{ni} \\ &\qquad + \sum_{r \neq n} (j\omega m_{rnld} I_{rl} + j\omega m_{rnid} I_{ri}), \\ &0 = \left(\frac{r_n}{1 + nv} + j\omega l_n \right) I_{ni} + j\omega m_{nnli} I_{nl} + j\omega m_{nnii} I_{ni} \\ &\qquad + \sum_{r,\, n} (j\omega m_{rndi} I_{rl} + j\omega m_{rnil} I_{ri}). \end{aligned}\right.$$

Nous venons donc d'exposer la théorie des champs tournants appliquée au moteur d'induction à entrefer non constant, alors que, dans notre Note précédente, nous avions exposé la théorie du champ transversal. L'exposé, ici, est légèrement plus compliqué du fait qu'il n'est pas possible d'introduire dès le début une notation complexe.

Nous pouvons aisément vérifier l'identité des deux solutions. En effet, si l'on pose

$$(6)\qquad j_k = \sum_n i_{nc} \cos(\omega t - \varphi_{nc}) \cos np\,\theta_k + i_{ns} \cos(\omega t - \varphi_{ns}) \sin np\,\theta_k]$$

ou, en représentation complexe

$$j_k = \sum_n (I_{nc} \cos np\,\theta_k + I_{ns} \sin np\,\theta_k),$$

les expressions (4) et (6) seront équivalentes à condition que

$$(7)\qquad I_{nl} = \frac{I_{nc} + I_{ns}}{2}, \qquad I_{ni} = \frac{I_{nc} - jI_{ns}}{2}.$$

Si l'on reporte ces valeurs dans les équations (5), il sera possible de regrouper les inconnues exactement comme dans les équations finales de la théorie du champ transversal, et l'on constate que l'identité sera complète à condition que les coefficients m impliqués dans les deux théories vérifient la relation

$$m_{rnil} = \frac{m_{rncc} + m_{rnss}}{2} + j\,\frac{m_{rncs} + m_{rnsc}}{2}.$$

Or, cette relation est bien vérifiée, d'après les tableaux de définition.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) *Rev. Gén. Electr.*, 68, 1959, p. 696-701.

(2) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 656-658.

(*Institut Polytechnique, Grenoble.*)

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'absorption infrarouge des 20-oxostéroïdes dans la région* 800-450 cm^{-1}. Note (*) de M. **Serge Weinmann**, présentée par M. Léon Velluz.

L'analyse, dans la région 800-450 cm^{-1}, du spectre d'absorption infrarouge des 20-oxostéroïdes met en évidence une bande attribuée à la vibration de déformation dans le plan du groupement carbonyle.

Les 20-oxostéroïdes donnent une bande d'absorption vers 1700 cm^{-1} due à la vibration de valence C=O du groupement carbonyle; les caractères de cette bande, fréquence et intensité, ont été étudiés en fonction de la structure moléculaire [(1), (2), (3), (4)]. Dans la région 1500-800 cm^{-1}, le spectre des 20-oxostéroïdes est constitué par une série de bandes caractéristiques (5). Dans la région 800-450 cm^{-1}, les 20-oxostéroïdes (6) donnent un spectre d'absorption dont l'analyse est l'objet de la présente Note.

Technique et résultats. — Les spectres, enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre à prisme en KBr Perkin-Elmer 13, ont été obtenus à partir de pastilles de KBr Harshaw dont la concentration en stéroïde est de 0,05 M/kg. La fréquence des bandes présentes de façon constante dans le spectre des 20-oxoprégnane, 20-oxopregna-16-ène et 21-acétoxy 20-oxopregnane, est indiquée dans le tableau I.

Discussion. — Le spectre du 20-oxo-(5 α)-pregnane ainsi que celui du 20-oxo-(5 β)-pregnane, stéroïdes dont le squelette hydrocarboné est saturé et ne porte pas de groupement oxygéné autre que le carbonyle en C_{20}, présente une bande à 594-592 cm^{-1} qui est la plus intense de la région 800-450 cm^{-1} (*fig.* 1). Entre 600 et 570 cm^{-1}, à la même concentration, le (5 α)-pregnane donne une bande peu intense à 580 cm^{-1} et le (5 β)-pregnane n'absorbe pas.

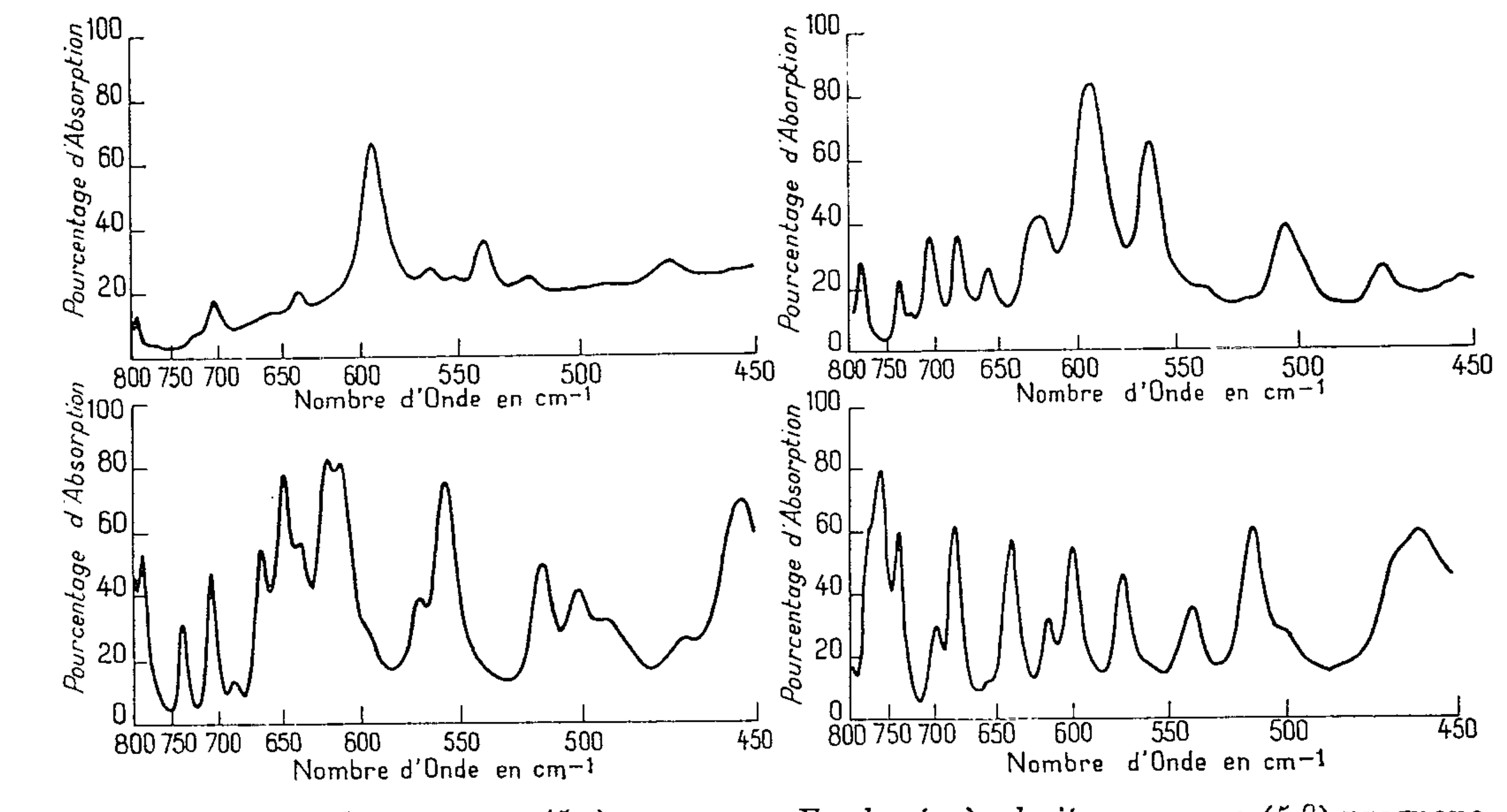
Le spectre des méthylcétones, composés qui ont la plus grande analogie de structure avec la chaîne latérale du 20-oxo-(5 α)-pregnane et du 20-oxo-(5 β)-pregnane, présente, lui aussi, une bande à 595 cm^{-1} qui a été attribuée à la vibration de déformation dans le plan du carbonyle (7). Donc, la bande à 594-592 cm^{-1} du 20-oxo-(5 α)-pregnane et du 20-oxo-(5 β)-pregnane traduit la vibration de déformation dans le plan du carbonyle en C_{20}. Cette attribution est confirmée par la présence de cette même bande, à 597-588 cm^{-1}, dans le spectre d'autres 20-oxostéroïdes dont le cycle D et la chaîne latérale ont la même configuration que le 20-oxopregnane. Lorsque le carbonyle en C_{20} est conjugué à une double liaison carbone-carbone en 16-17, la bande à 597-588 cm^{-1} disparaît pour être remplacée par une bande intense à 655-650 cm^{-1}. Dans le spectre des 21-acétoxy 20-oxostéroïdes, apparaissent, de façon constante, deux bandes, à 648-640 et à 604-600 cm^{-1}; cette dernière est, selon toute vraisemblance, l'équi-

TABLEAU I.

Fréquence caractéristique des 20-oxopregnane,
des 20-oxopregna-16-ène et des 21-acétoxy 20-oxopregnane.

Composés.	Nombres d'ondes (cm^{-1}).	Origines (*).
20-oxo-(5α)-pregnane	594	*b*
20-oxo-(5β)-pregnane	592	*b*
20-oxo-(5α)-pregna-2-ène	594	*b*
20-oxopregna-3.5-diène	595	*b*
3β-acétoxy 20-oxo-(5α)-pregnane	594	*a*
3α-acétoxy 20-oxo-(5β)-pregnane	592	*a*
3β-acétoxy 20-oxopregna-5-ène	597	*a*
3.20-dioxo-(5α)-pregnane	595	*a*
3.20-dioxo-(5β)-pregnane	592	*a*
3.20-dioxopregna-4-ène	597	*a*
3.11.20-trioxo-(5α)-pregnane	591	*a*
3.11.20-trioxo-(5β)-pregnane	587	*a*
3.11.20-trioxopregna-4-ène	588	*a*
3α-acétoxy 20-oxo-(5β)-pregna-16-ène	653	*a*
3β-acétoxy 20-oxo-(5β)-pregna-16-ène	650	*c*
3β-acétoxy 20-oxopregna-5.16-diène	655	*a*
3.20-dioxopregna-4.16-diène	653	*b*
3β.21-diacétoxy 20-oxo-(5α)-pregnane	645-602	*a*
3α.21-diacétoxy 11.20-dioxo-(5β)-pregnane	640-603	*a*
21-acétoxy 3.20-dioxo-(5β)-pregnane	648-604	*a*
21-acétoxy 3.11.20-trioxo-(5β)-pregnane	642-603	*a*
21-acétoxy 3.20-dioxopregna-4-ène	640-600	*a*
21-acétoxy 3.11.20-trioxopregna-4-ène	642-602	*a*

(*) *a*. Centre de Recherche Roussel-Uclaf (Professeur L. Velluz); *b*, Collection de stéroïdes de référence (Professeur W. Klyne); *c*, préparé dans notre laboratoire.



En haut, à gauche : 20-oxo-(5α)-pregnane. *En haut, à droite :* 20-oxo-(5β)-pregnane. *En bas, à gauche :* 3β-acétoxy 20-oxo-(5β)-pregna-16-ène; les bandes à 638 et 613 cm^{-1} correspondent à des vibrations de déformation du groupement acétoxy axial. *En bas, à droite :* 21-acétoxy 3.20-dioxopregna-4-ène; les bandes à 778, 682, 572, 539, 514 et 460 cm^{-1} traduisent des vibrations du groupement 3-oxo 4-ène.

valent de la bande à 597-588 cm^{-1} des 20-oxopregnane, perturbée par le groupement 21-acétoxy.

Dans la région 800-450 cm^{-1}, le spectre des stéroïdes étudiés ici présente de nombreuses bandes dont l'attribution à des vibrations des groupements fonctionnels autres que le carbonyle en C_{20} sera discutée dans des communications ultérieures.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) R. N. Jones, V. Z. Williams, M. J. Whalen et K. Dobriner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2024.

(2) R. N. Jones, P. Humphries et K. Dobriner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 241.

(3) R. N. Jones, P. Humphries et K. Dobriner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 956.

(4) R. N. Jones, D. A. Ramsay, D. S. Keir et K. Dobriner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 80.

(5) R. N. Jones et F. Herling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1152.

(6) MM. L. Velluz et W. Klyne ont mis à notre disposition les stéroïdes étudiés dans cette Note.

(7) J. Lecomte, M. L. Josien et J. Lascombe, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 163.

(*Laboratoire de spectrophotométrie infrarouge* R 217, *Faculté de Médecine*, 45, *rue des Saints-Pères, Paris.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Étude de la fixation de l'eau sur des kaolinites homoioniques par spectroscopie hertzienne.* Note (*) de MM. **Alexis Baron** et **Raymond Sierra**, présentée par M. Jean Lecomte.

La présente Note a pour objet de fournir les premiers résultats d'un travail en cours, consacré à l'étude par spectroscopie hertzienne du mécanisme de la fixation de l'eau sur les argiles et spécialement sur la kaolinite.

Nous avons d'abord mis au point une technique d'élaboration de fractions granulométriques connues d'une kaolinite homoionique à partir du kaolin d'Arvor; le processus est le suivant :

— purification des échantillons naturels et calibrage à l'hydrocyclone;

— déplacement des cations échangeables et transformation en kaolinite acide par électrodialyse;

— action répétée des solutions salines d'ions monovalents qui se substituent aux H échangeables.

L'étude radiocristallographique des produits obtenus donne le spectre de la kaolinite acide indiquant l'existence d'une variété bien cristallisée ([1]).

Par photométrie de flamme nous avons contrôlé le degré d'échange des différents cations.

La figure représente les résultats de l'étude diélectrique en fonction de la température d'un échantillon de kaolinite acide. Cet échantillon de granulométrie inférieure à 3 μ a été déposé par sédimentation dans l'alcool absolu sur une des armatures du condensateur plan de mesure; avant la mesure diélectrique on maintient l'échantillon jusqu'à l'équilibre dans une atmosphère à 60 % d'humidité relative.

Une étude simultanée du courant de fuite, en courant continu, nous permet d'évaluer la contribution de la conductivité par porteurs libres se superposant aux phénomènes d'absorption diélectrique.

Dans ces conditions, il est possible de mettre en évidence deux régions de dispersion se traduisant par des maximums de la courbe des pertes diélectriques.

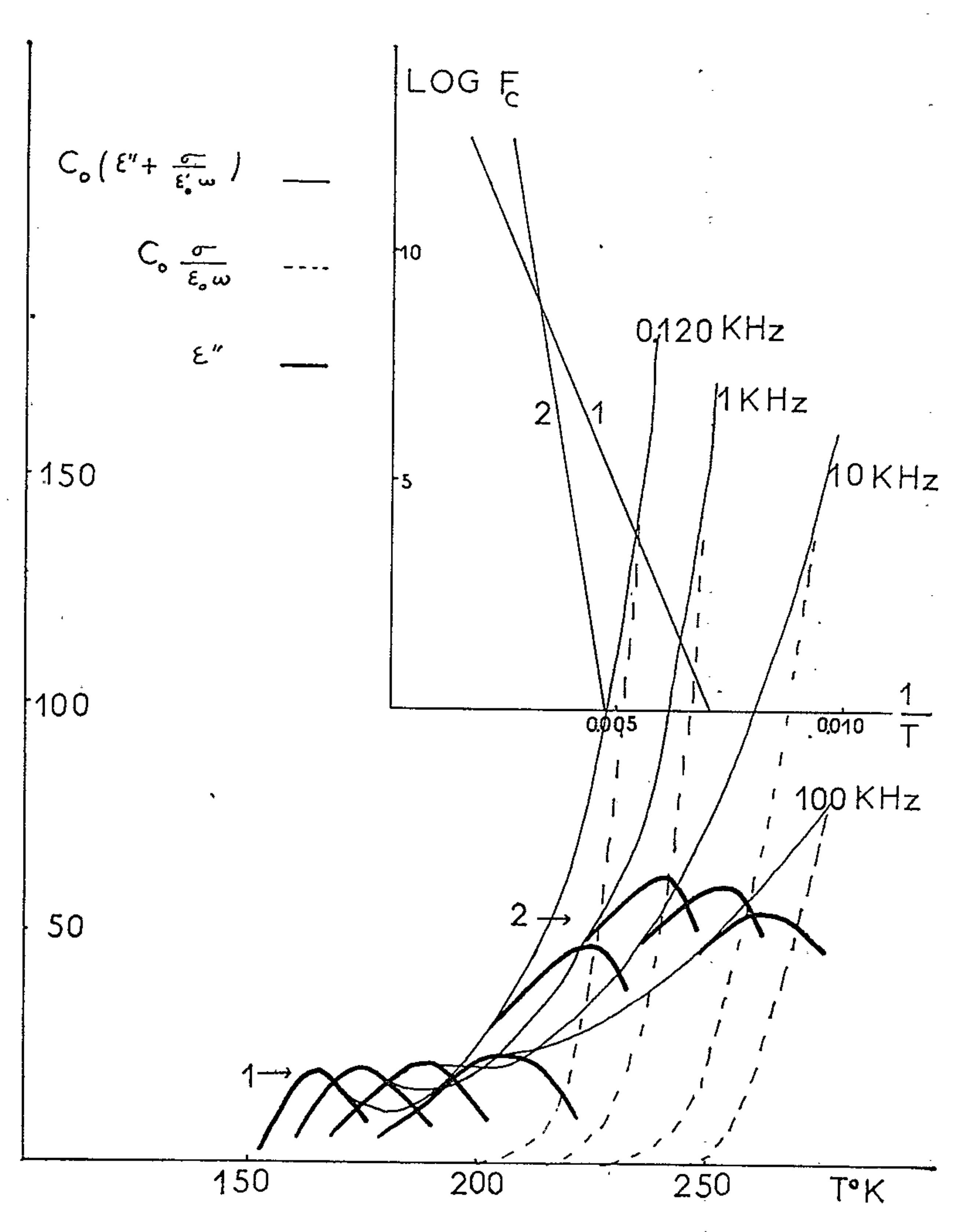
Les énergies d'activation correspondant à ces deux régions déduites du diagramme Log f_c (1/T) sont respectivement $U_1 = 0{,}45$ eV et $U_2 = 1{,}10$ eV.

La première bande disparaît par désorption de l'argile par chauffage sous vide primaire vers 100°C :

— le premier domaine de dispersion est donc lié à la présence d'eau absorbée de manière réversible à la surface des échantillons;

— le deuxième domaine de dispersion subsiste seul, lorsque les échantillons sont désorbés. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus ailleurs sur des kaolinites de diverses provenances ([2]). L'origine de ce second domaine doit donc être recherchée dans la présence de dipôles liés au réseau.

Les résultats de cette première étude montrent donc que la spectroscopie hertzienne permet une investigation complète de la fixation de l'eau sur la kaolinite puisqu'elle apporte des informations non seulement sur l'eau d'adsorption mais encore sur l'eau de constitution du réseau.



Dans une publication ultérieure nous montrerons comment les phénomènes de dispersion diélectrique décrits pour la kaolinite acide sont modifiés dans diverses kaolinites homoioniques, en précisant l'influence de la teneur en eau à l'équilibre.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) C. W. Brindley, *The Kaolin Minerals (X-Ray Identification and Structure of the Clay Minerals)*, chap. II (*Mineralogical Society of Great Britain Monograph*, 1951, p. 32-75).

(2) J. Van Keymenlen et W. Dekeyser, *J. Chim. Phys.*, 27, 1957, p. 172.

(*Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris* et *Laboratoire d'Électronique et de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences, Rennes.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Étude diélectrique des aluminates monocalciques obtenus par déshydratation progressive de l'aluminate* (CaO, Al_2O_3, $10H_2O$). Note (*) de M. **Jacques Le Bot**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'application de la spectroscopie hertzienne aux aluminates monocalciques résultant de la déshydratation molécule par molécule de l'aluminate CaO, Al_2O_3, 10 H_2O — de la formule CAH_{10} à la formule CAH_4 — fait apparaître une évolution en deux phases des phénomènes de relaxation dipolaire.

Échantillons. — Le Centre de La Jonchère des Ciments Lafarge nous a fourni les échantillons d'aluminates monocalciques correspondant aux formules suivantes (déterminées par analyse chimique) :

CAH_{10}	1.03 CaO	1,00 Al_2O_3	0,01 $CaCO_3$	10,15 H_2O
CAH_9	»	»	»	8,81 »
CAH_8	»	»	»	8,02 »
CAH_7	»	»	»	6,99 »
CAH_6	»	»	»	5,98 »
CAH_5	»	»	»	5,02 »
CAH_4	»	»	»	4,00 »

Le processus de déshydratation n'a pu être poursuivi au-delà de l'aluminate CAH_4.

Première phase (*de* CAH_{10} *à* CAH_7). — Lorsque la déshydratation réduit de 10 à 7 le nombre des molécules d'eau présentes dans l'aluminate monocalcique d'origine, les caractéristiques de la bande d'absorption varient de façon continue, mais demeurent sensiblement voisines.

Dans le domaine de fréquences exploré (100 Hz à 100 kHz), cette bande se présente sous forme de maximums, puis d'inflexions partiellement masqués par la conductivité, dont ils se dégagent avec une netteté croissant en fonction de la fréquence, particularité déjà relevée au cours de l'étude diélectrique du CAH_{10} ([1]).

Parallèlement à la réduction des valeurs absolues du facteur $(\varepsilon'' + \sigma/\varepsilon_0\,\omega)$, on observe, au fur et à mesure de la progression de la déshydratation, un déplacement de la position des maximums vers les hautes températures à chaque fréquence (*figure*).

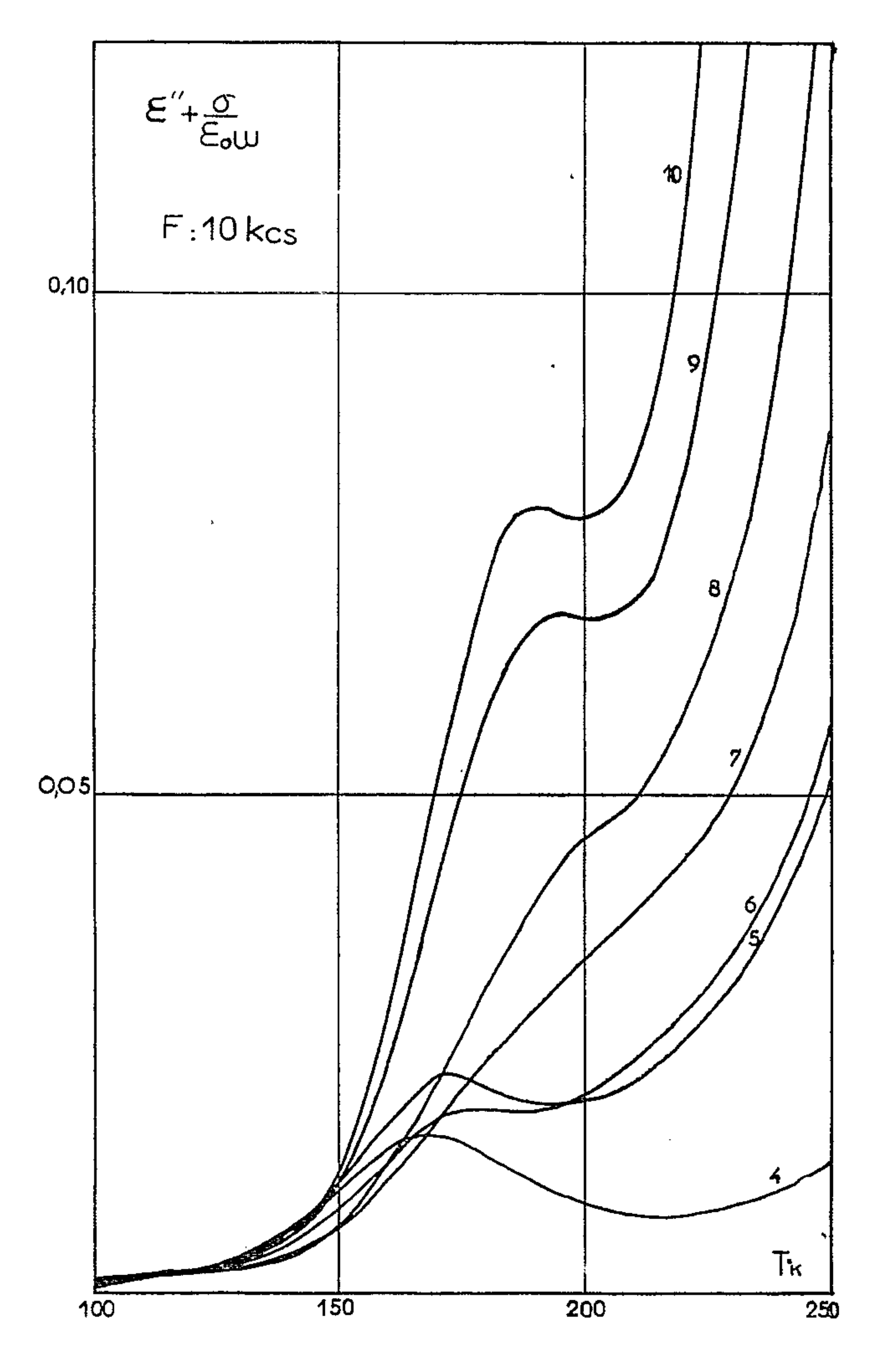
Cette évolution entraîne une certaine variation des valeurs de l'énergie d'activation, illustrée par le tableau suivant :

Référence.	Températures des maximums (°K). 100 Hz.	1 kHz.	10 kHz.	100 kHz.	U (eV).
CAH_{10}	164	171,5	182	192,5	0,60
CAH_9	164	173	184	195	0,58
CAH_8	167	177	191	200	0,56
CAH_7	170	177,5	189,5	206	0,55

Deuxième phase (*de* CAH_6 *à* CAH_4). — A partir de l'aluminate monocalcique hydraté à 6 mol d'eau, l'allure des phénomènes d'absorption subit une nette modification :

— Les inflexions observées à la fin de la phase précédente cèdent la place à des maximums qui se dégagent progressivement de la conductivité.

— Les valeurs absolues du facteur ($\varepsilon'' + \sigma/\varepsilon_0 \omega$) varient peu, de même que les positions des maximums qui paraissent néanmoins évoluer légèrement vers les basses températures (*figure*); les valeurs de l'énergie d'activation ont également tendance à décroître pendant la même période.



— Une discontinuité sensible sépare l'évolution de la bande d'absorption de la première à la seconde phase; elle se traduit par un écart d'une vingtaine de degrés de la température des maximums à chaque fréquence, et une variation des valeurs de l'énergie d'activation résumées dans le tableau suivant :

Référence.	Températures des maximums (°K). 100 Hz.	1 kHz.	10 kHz.	100 kHz.	U (eV).
CAH_6	149,5	157,5	170	183	0,47
CAH_5	147,5	158	170	185	0,44
CAH_4	145	156	168	182	0,42

Discussion des résultats. — L'application de la spectroscopie hertzienne à l'étude de la déshydratation de l'aluminate monocalcique fait apparaître un double aspect du mode de fixation de l'eau sur ce produit.

Les quatre premières molécules d'eau (CAH_{10} à CAH_7) semblent liées sur un gel amorphe ([2]); c'est ce type de liaison qui apparaît lors des premières étapes de la transformation de l'aluminate monocalcique en aluminate tricalcique hydraté sous l'effet de l'élévation de la température ([3]).

Les trois dernières molécules d'eau (CAH_6 à CAH_4) sont vraisemblablement liées sur l'édifice cristallin qu'on identifie aux rayons X et qu'on attribue à l'aluminate monocalcique hydraté.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

([1]) J. J. Le Bot, A. Riopel et P. Boyer, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 731.

([2]) J. J. Le Bot, *Comptes rendus*, 255, 1962 (à paraître).

([3]) A. Riopel, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, 1961.

(Faculté des Sciences, Rennes.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Évaluation du champ dû aux proches voisins dans un environnement octaédrique et application à la prévision de la conductibilité électrique des composés d'éléments de transition cristallisant dans les structures* B 1, B 8 *et* B 31. Note (*) de M. **Jacques Suchet**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Nous appliquons ici aux composés d'éléments de transition cristallisant dans les structures hexacoordonnées le modèle cristallochimique proposé antérieurement ([1]). Nous nous limitons aux composés de formule chimique T V et T VI, où T désigne un élément de la première série de transition et où V et VI désignent des métalloïdes des colonnes V et VI de la classification. Supposons tout d'abord avec Pearson ([2]) que tous ces composés forment des liaisons trigonales pyramidales résonnantes (orbitales p^3). Si la formule électronique de l'atome T isolé est $d^n s^2$, les formules covalentes des composés T V ou T VI seront respectivement $d^{n-1}(p^3) - (p^3)$ ou $d^n (p^3) - (p^3)$, les électrons de liaison étant placés entre parenthèses. Le nombre de spins non compensés $2S_P$, dans l'hypothèse de Pearson, est alors de $n-1$ (composés T V) ou n (composés T VI) si $n-1$ ou $n \leqq 5$ et de $11-n$ (T V) ou $10-n$ (T VI) si $n-1$ ou $n > 5$, tandis que l'expression du résultat expérimental $2S_{exp}$ en fonction de la susceptibilité magnétique est toujours ([3]) :

$$2S_{exp} \sim \sqrt{1 + 8\chi_M(T-\theta)} - 1.$$

Nous ne retiendrons pas les composés qui présentent une surstructure (exemple : FeS, CrS), et ceux dans lesquels subsiste une phase métallique (exemple : CoTe). Les valeurs $2S_{exp}$ sont celles données dans un article récent ([4]), mais les valeurs obtenues par diffraction de neutrons ont été préférées pour CrSb et MnSb. La figure 1 montre que si elles sont souvent conformes aux valeurs $2S_P$ (région 1), on trouve par contre des nombres décalés de deux unités pour d'autres composés (région 2). Ceci nous indique dans les derniers la présence d'un autre type de liaisons trigonales pyramidales résonnantes, et le seul compatible avec cette observation est celui qui comporte des orbitales hybrides d^2p avec une désorientation des spins au niveau d. Les formules électroniques des composés T V et T VI sont alors respectivement $d\varepsilon^{n-3}(d\gamma^2 p)\,p^2$ et $d\varepsilon^{n-2}(d\gamma^2 p)\,p^2$, où l'existence d'un niveau p incomplètement rempli rend bien compte de la conductibilité métallique de tous ces cristaux. Ceux de la région 1 peuvent être considérés comme semi-conducteurs ([4]).

Orgel ([5]) a montré que la désorientation des spins au niveau d, entre les sous-niveaux $d\varepsilon$ et $d\gamma$, se produit lorsque le champ dû aux charges réparties sur les plus proches voisins (champ des « ligands ») dépasse une certaine valeur. Nous proposons d'évaluer ce champ au moyen de la

polarité q/c définie précédemment [1], qui exprime la charge déplacée le long de chacune des c liaisons que forme l'atome T avec ses « ligands », et constitue donc une mesure du champ créé en T. Si nous portons cette polarité sur la figure 2 en fonction du nombre de spins non compensés $2\,S_P$ déduit du schéma de Pearson, nous constatons que les composés des

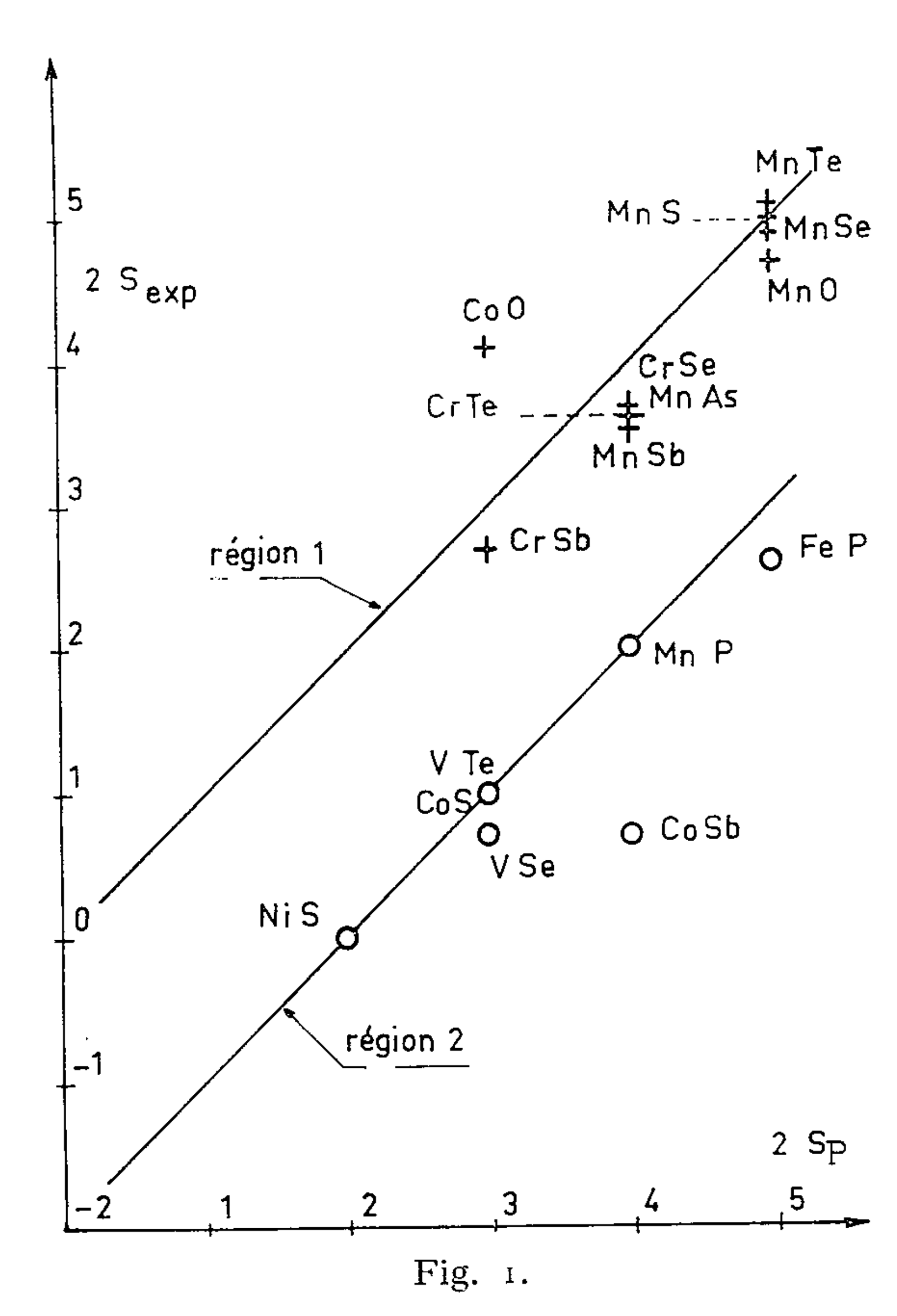


Fig. 1.

régions 1 et 2 se placent de part et d'autre d'une courbe limite. L'alignement parallèle de tous les spins au niveau d dépend de leur interaction d'échange, elle-même proportionnelle au nombre $2S$ de ces spins. Il ne cède la place à une désorientation entre $d\varepsilon$ et $d\gamma$ que si la polarité (c'est-à-dire le champ) est suffisamment importante pour le détruire, d'où le caractère linéaire de l'équation de la courbe limite

$$\frac{q}{c} = 2\,S_P \times 0{,}22 - 0{,}6.$$

Font exception les seuls composés de la région 2 pour lesquels le sous-niveau $d\varepsilon$ est très chargé et où une ionicité cristalline élevée donne une formule électronique beaucoup plus proche des formules ioniques $d\varepsilon^5$ ou $d\varepsilon^6$ que des formules covalentes $d\varepsilon^5\,(d\gamma^2\,p)$ ou $d\varepsilon^6\,(d\gamma^2\,p)$. On sait que, s'il s'agissait d'un ion isolé, les formules $d\varepsilon^5$ ou $d\varepsilon^6$ ne seraient pas stables, l'application des règles de Hund conduisant à des formules $d\varepsilon^3\,d\gamma^2$

ou $d\varepsilon^4 d\gamma^2$. On peut penser que cette instabilité s'étend à un atome T qui forme des liaisons essentiellement ioniques, comme dans CoO et NiO ($\lambda = 0,75$ et $0,74$). Le nombre de spins non compensés de 4,1, trouvé expérimentalement pour CoO, semble compatible avec des liaisons par

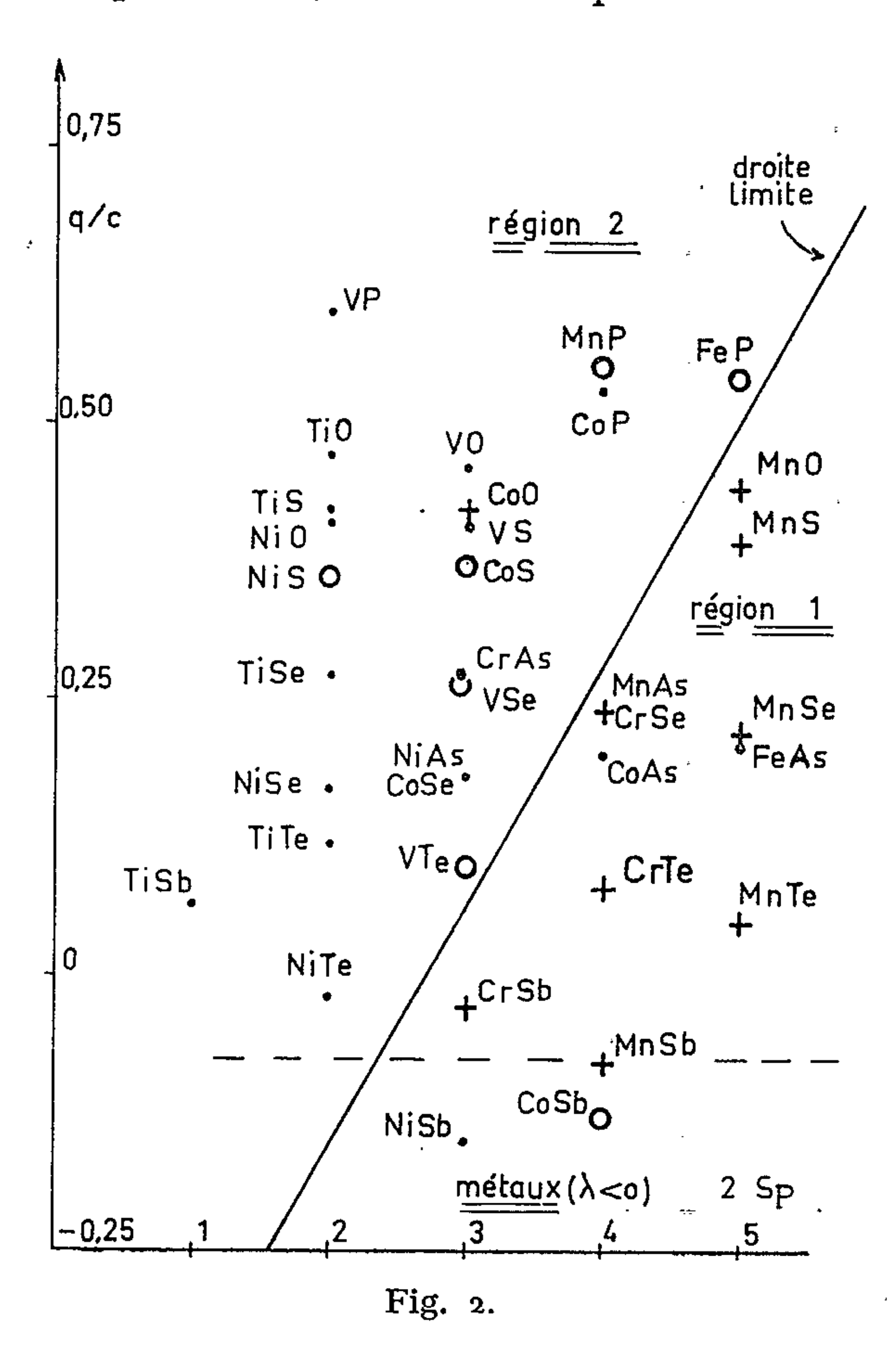


Fig. 2.

orbitales p^3 (surtout si les moments orbitaux n'y sont pas complètement bloqués). C'est d'ailleurs, comme NiO, un semi-conducteur. D'autre part, CoSb et NiSb se situent dans une région où l'ionicité λ est nettement négative, ils sont donc métalliques de toutes manières.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) J. P. Suchet, *J. Phys. Chem. Solids*, 21, 1961, p. 156 et *Chimie physique des semi-conducteurs*, Dunod, Paris, 1962.

(2) W. B. Pearson, *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 886.

(3) J. P. Suchet, *Physica Status Solidi*, 2, 1962, p. 167.

(4) J. P. Suchet, *Colloque Nat. Magnét.*, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(5) L. E. Orgel, *An Introduction to Transition Metal Chemistry*, Methuen, Londres, 1960.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Variations de résistivité produites dans du silicium* P *de haute résistivité par des neutrons thermiques.* Note (*) de M. **Jean Messier**, présentée par M. Francis Perrin.

On a soumis à un flux de neutrons thermiques des échantillons de silicium P. On a observé les variations de résistivité intervenant au cours des recuits effectués ultérieurement sur ces échantillons. On montre la possibilité d'obtenir un silicium de très haute résistivité grâce à la compensation du bore résiduel contenu dans le silicium P par les atomes de phosphore créés par transmutation nucléaire.

1. *Possibilité d'obtention de silicium intrinsèque par transmutation.* — Si l'on soumet des échantillons de silicium P de haute pureté chimique (ayant une résistivité variant de 1000 à 13 000 Ω.cm) à un flux de neutrons thermiques, ceux-ci produisent avec les trois isotopes naturels du silicium les réactions suivantes :

$$(1)\qquad \left\{\begin{array}{ll} {}^{28}\mathrm{Si}\ (n,\gamma)\ {}^{29}\mathrm{Si}, & \\ {}^{29}\mathrm{Si}\ (n,\gamma)\ {}^{30}\mathrm{Si}, & \\ {}^{30}\mathrm{Si}\ (n,\gamma)\ {}^{31}\mathrm{Si} & \text{puis}\ {}^{31}\mathrm{Si} \rightarrow {}^{31}\mathrm{P} + \beta^{-}. \end{array}\right.$$

Les sections efficaces de ces réactions sont respectivement : 0,08 + 0,03, 0,27 + 0,09 et 0,11 (+ 0,01) barn ([2]). Ces réactions se traduisent :

a. par la création de défauts dus au recul des noyaux de silicium au moment des transmutations nucléaires. L'énergie moyenne des noyaux de recul, 780 eV ([1]), étant bien supérieure au seuil de création des défauts (environ 13 eV) le recul de chaque noyau provoque la formation d'un amas de défauts. Il y a en moyenne 20 atomes déplacés pour 100 neutrons thermiques incidents par centimètre carré ([2]);

b. par la création de ^{31}P. Cette création de phosphore dans la masse du silicium nous a semblé très intéressante : le phosphore qui est un corps donneur va en effet compenser électriquement l'action des atomes accepteurs, en particulier des atomes de bore qui donnent son caractère P au silicium commercial. Les meilleures méthodes physiques habituelles de purification du silicium permettent d'éliminer toutes les impuretés électriquement actives sauf le bore; la plus faible concentration résiduelle obtenue ainsi pratiquement est de 10^{12} atomes/cm^3 environ, ce qui correspond à une résistivité de 13 000 Ω.cm. La création par transmutation nucléaire des atomes de phosphore, d'une façon contrôlée pour compenser exactement l'action des atomes de bore résiduel doit donc permettre d'obtenir un silicium, qui au point de vue électronique, se comporterait comme un semi-conducteur voisin de l'état intrinsèque.

D'autre part, le phosphore compensateur est produit de façon homogène à l'intérieur du cristal, même si celui-ci est de grandes dimensions (plusieurs décimètres). Ceci est dû au fait que les sections efficaces des réactions ([1]) sont faibles, ce qui entraîne une longueur d'absorption des neutrons thermiques dans le silicium de 180 cm.

Il est bien connu que les défauts cristallins introduits par le déplacement des noyaux de silicium de leur position d'équilibre dans le réseau lors d'un recul de transmutation, ou lors d'un choc élastique dû à l'action des neutrons rapides ou des rayons γ, provoquent une résistivité accrue. Toutefois cet accroissement n'est pas stable, et un recuit de quelques heures détruit cet effet.

Ainsi donc, lorsqu'on irradie aux neutrons thermiques du silicium originellement P, on doit constater une augmentation de résistivité due à deux causes différentes, l'une celle qui est due aux défauts, disparaît par recuit, tandis que l'autre est stable.

Si l'on suppose que chaque atome de phosphore créé est un centre donnant un électron libre, et si l'on admet que le flux intégré de neutrons thermiques est mesurable, par activation, avec une précision de 20 %, on peut prévoir que l'augmentation de résistivité stable après recuit permettra d'atteindre des valeurs de 200 000 Ω.cm environ.

C'est ce que nous avons constaté expérimentalement.

On a bombardé un barreau de silicium P, purifié par « zone flottante », de résistivité 8 000 Ω.cm de diamètre $\varnothing = 20$ mm, de longueur $l = 40$ mm, avec un flux intégré de 10^{16} neutrons thermiques. Après 15 h de recuit à 680°C, la résistivité variait le long du barreau de 30 000 à 150 000 Ω.cm. Cette variation est probablement due au fait que la densité en atomes de bore avant irradiation variait légèrement le long du barreau.

2. *Caractéristiques électroniques du silicium intrinsèque par compensation nucléaire. Possibilité de réaliser des jonctions* P-N. — A la fin du recuit, nous avons obtenu des durées de vie de 12 μs; sur une tranche du barreau de résistivité 40 000 Ω.cm, nous avons effectué des traitements thermiques à 1200° destinés à créer une structure NIP par double diffusion de phosphore et de bore — traitement identique à celui qu'on fait pour obtenir des diodes NIP à partir du silicium commercial — après cette transformation la durée de vie des porteurs minoritaires était encore égale à 3 μs.

La charge d'espace s'étendait complètement entre les zones N et P distantes de 440 μ, pour une polarisation inverse de 50 V dans le cas des diodes faites avec du silicium compensé nucléairement, ce qui correspond à une résistivité de 35 000 Ω.cm. Le même traitement opéré sur du silicium commercial Merck, de résistivité initiale 5 000 Ω.cm donne une durée de vie de 7,5 μs et nécessite 350 V de polarisation inverse pour obtenir la même zone de charge d'espace de 440 μ, ce qui correspond à une résistivité finale de 5 000 Ω.cm.

Par ailleurs, derrière un contact métal-semiconducteur formé à l'extrémité la plus résistante du barreau ci-dessus, on a observé l'établissement d'une barrière de potentiel ayant une épaisseur de 5 mm, pour une tension appliquée de 60 V.

Il apparaît donc qu'on peut obtenir par cette méthode à condition d'utiliser un silicium pur et homogène, du silicium de très haute résistivité et de durée de vie suffisante pour de nombreuses applications ([3]).

(*) Séance du 15 octobre 1962.

([1]) H. C. SCWEINLER, *J. Appl. Phy.*, 30, 1125, (1959).

([2]) M. V. CHUKICHEV, V. S. VAVILOV, *Fizika Tverdogo Tela*, Vol. 3, N° 5, p. 1522-1527, translated by *Sov. Phys. Sol. State.*, 3, n° 5, novembre 1961, p. 1103-1106.

([3]) J. MESSIER, Brevet français n° PV.879.986 du 24 novembre 1961.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de l'interaction résonnante de neutrons d'énergie voisine de* 6,7 eV *avec les noyaux d'uranium* 238 *dans l'oxyde d'uranium à basse température.* Note (*) de MM. **André Michaudon, Hervé Derrien, Clément Le Pipec** et **Pierre Ribon**, transmise par M. Francis Perrin.

La section efficace totale de la résonance à 6,68 eV de l'uranium 238 a été mesurée par la méthode du temps de vol. L'échantillon d'$U_3 O_8$ a été porté successivement à la température ambiante, à 77 et 4°K. A la température ambiante, la forme de la résonance est en bon accord avec le modèle du gaz sans correction de température effective. A 77°K, la résonance a une forme dissymétrique et se trouve légèrement décalée vers les basses énergies. A 4°K, la dissymétrie est encore plus prononcée et elle est comparée à une formule théorique.

Dans l'interaction résonnante des neutrons lents avec des noyaux, la forme de la résonance supposée du type Breit-Wigner à un niveau, peut être déformée par les liaisons cristallines. Une étude théorique de cet effet a été faite par W. E. Lamb [1], qui a montré que dans tous les cas de couplage faible la forme de la résonance était la même que dans le cas d'un gaz. Dans le cas d'un couplage très grand ($\theta \to \infty$), la résonance représente alors la forme exacte de Breit-Wigner à un niveau, sans recul et sans élargissement Doppler. Dans les cas intermédiaires, la résonance peut avoir une forme assez différente des fonctions $\Psi(\beta, x)$ (couplage faible) ou $1/(1+x^2)$ (couplage fort) et Lamb a donné un exemple d'une telle déformation.

La vérification expérimentale d'une telle loi a été entreprise [[2], [3], [4]]. Dans ce dernier article, une formule a été donnée, qui s'applique dans le cas du modèle de Debye, et pour une température T de l'échantillon voisine de 0°K. Nous la rappelons ci-dessous :

$$\sigma_{(E)} = \frac{\sigma_0 \Gamma}{k\theta} \int_0^\infty \cos\left\{\frac{(E-E_0)y}{k\theta} - \frac{3R}{k\theta} j_1(y)\right\} \exp\left\{-\frac{\Gamma y}{2k\theta} + \frac{3R}{k\theta}\left(\frac{\sin y}{y} + \frac{\cos y}{y^2} - \frac{1}{y_2} - \frac{1}{2}\right)\right\} dy.$$

Dans le cas du tungstène [4], à 4°K, cette formule ne donnait pas une forme suffisamment différente d'une fonction $\Psi(\beta, x)$, pour qu'elle puisse être vérifiée expérimentalement.

Par contre, la résonance à 6,78 eV de ^{238}U avec un échantillon d'U_3O_8 porté à 4°K, devait fournir un meilleur exemple pour vérifier cette formule.

Une autre raison d'étudier cette résonance est venue des problèmes soulevés par l'analyse de la section efficace de fission de ^{235}U, mesurée avec une chambre d'ionisation contenant des dépôts d'U_3O_8, et pour laquelle la détermination précise des paramètres avait été limitée par la connaissance exacte de l'élargissement Doppler [5]. D'autre part, la question avait été soulevée de savoir dans quelle mesure la déformation des résonances (notamment celle à 8,8 eV), pouvait être imputée à un

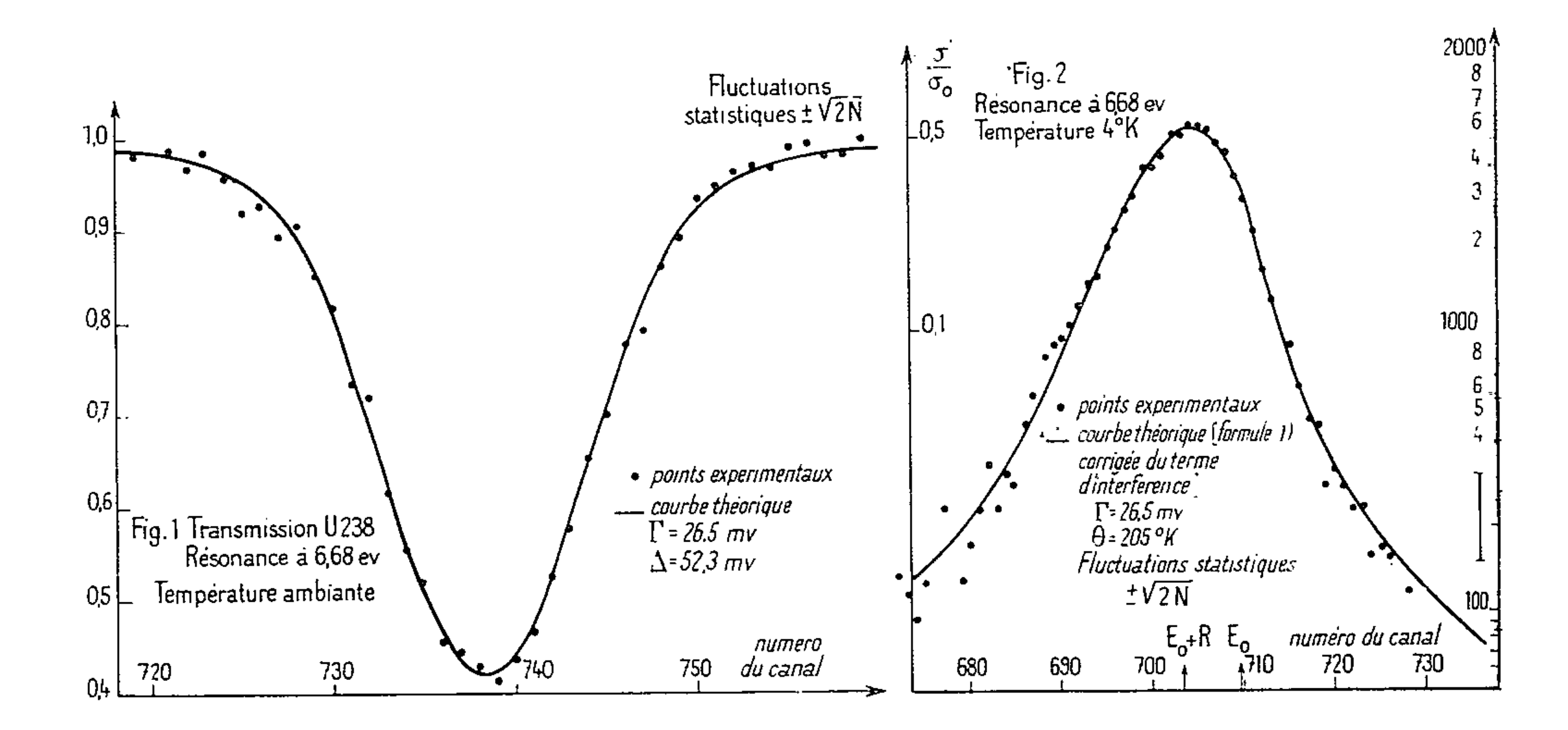
effet cristallin ou à un effet nucléaire (résonances multiples, effet d'interférence entre résonances).

Une mesure de transmission de cette résonance a donc été effectuée avec un échantillon d'U_3O_8 porté aux températures ambiantes, de l'azote et de l'hélium liquides [6].

La méthode employée fut celle du temps de vol, en utilisant l'accélérateur linéaire de Saclay comme source de neutrons pulsée, avec une résolution de 20 ns/m environ.

L'analyse des données expérimentales donne les résultats suivants :

a. A la température ambiante (*fig.* 1). — La forme de la résonance ne semble pas s'écarter d'une fonction $\Psi(\beta, x)$. Mais, de même que pour



l'analyse de la fission de ^{235}U, la détermination des paramètres de résonance demande une connaissance précise de l'effet Doppler. Par contre, il est possible d'opérer en sens inverse, et de déterminer l'élargissement Doppler à partir d'une valeur supposée connue de Γ. Nous avons choisi $\Gamma = 26,5$ mV [[3], [7]]. L'analyse de forme a été faite par la méthode des moindres carrés sur le calculateur I. B. M. 7090. Elle donne $\Delta = 52,3$ mV avec un accord satisfaisant entre les points expérimentaux et la courbe théorique (*fig.* 1). Il est intéressant de constater que cette valeur de Δ correspond bien au modèle du gaz ($\Delta = 52,8$ mV), sans correction de température effective, contrairement à ce qui a été observé à Argonne [3]. Ceci est également en contradiction avec le modèle de Debye déduit de la courbe de chaleur spécifique, qui conduirait à $\theta = 500$ à 600°K, donc à une correction de température effective comprise entre 15 et 20 %. Si cette correction existe, elle est certainement beaucoup plus faible.

Une erreur dans l'estimation de Γ, ne peut pas expliquer ce fait. Par exemple, une erreur de 1 mV sur Γ conduit à une erreur de 1 % sur Δ.

Ce résultat semble encore confirmé par l'analyse de la résonance à 11,65 eV de ^{235}U en fission (sur U_3O_8) et en transmission (U métallique). Dans les

deux cas, il faut prendre des valeurs très voisines de Δ pour retrouver la même largeur Γ.

b. A la température de l'azote liquide (77°K). — Une analyse détaillée n'a pas été faite. On constate une déformation dissymétrique de la résonance ainsi qu'un décalage de son sommet, vers les basses énergies. Ce décalage observé aussi à Argonne, semblerait pourtant plus faible dans nos mesures (4,5 mV contre 10 mV environ).

c. A la température de l'hélium liquide (4°K). — La dissymétrie de la résonance est encore plus accentuée. Sur la figure 2, nous avons porté les points expérimentaux et la courbe théorique correspondant à la formule (1) calculée avec les valeurs numériques suivantes :

$\theta = 205$°K (d'après la courbe de chaleur spécifique à basse température);

$\Gamma = 26,5$ mV.

Un bon accord est constaté.

Il semble donc que, si des déformations autres qu'un élargissement Doppler gaussien apparaissent à basse température, il soit au contraire assez improbable qu'elles soient importantes à la température ordinaire. En particulier les déformations observées dans la section efficace de la fission de ^{235}U sont très vraisemblablement d'origine nucléaire.

De semblables mesures ont été reprises à Argonne depuis la publication de l'article (3) et des modèles de spectres de vibration ont été étudiés pour expliquer la forme des résonances et les courbes de chaleur spécifique (8).

(*) Séance du 24 septembre 1962.

(1) W. E. Lamb, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 190.
(2) H. H. Landon, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1215.
(3) H. E. Jackson et coll., *Phys. Rev. letters*, 6, 1961, p. 187.
(4) C. L. M. Le Pipec et coll., *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1913.
(5) A. Michaudon et coll., *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 429.
(6) C. L. M. Le Pipec et coll., *Proceedings of the Symposium on Neutron Time of Flight Methods*, Saclay, 24-27 juillet 1961, p. 105.
(7) B. N. L. 325, suppl. n° 1 à la 2e édition.
(8) J. E. Lynn, Communication privée et article à paraître.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Diffusion élastique électron-deutéron à faible moment de transfert et structure électromagnétique du neutron.* Note (*) de MM. **Bernard Grossetête**, **Daniel Treille** et **Pierre Lehmann**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons mesuré la section efficace de diffusion élastique électron-deutéron pour un transfert de l'énergie impulsion égal à 1 fermi^{-1}, et pour trois angles (60, 90 et 130°). Nous avons analysé les résultats à l'aide de récents calculs de Glendenning et Kramer pour en déduire les facteurs de forme du neutron.

Nous avons utilisé pour cette expérience le faisceau d'électrons fourni par l'Accélérateur linéaire de l'École Normale Supérieure à Orsay. Notre but était d'obtenir des renseignements sur la structure électromagnétique du neutron, et en particulier, de déterminer le signe de son facteur de forme

$$F_{cn} = F_{1n} - \frac{K q^2}{4M^2} F_{2n},$$

où F_{1n} et F_{2n} sont les facteurs de forme de Dirac et de Pauli du neutron, K son moment magnétique anormal, M sa masse et q^2 le carré du quadri-moment de transfert.

La diffusion élastique électron-deutéron donne accès au signe de F_{cn} (1), mais dans ce processus les facteurs de charge du neutron et du proton interviennent symétriquement et comme $|F_{cn}|$ est très proche de zéro il faut pour déceler un effet sur F_{cn} :

1° Mesurer avec beaucoup de précision la section efficace e-D;

2° Connaître une valeur très précise des facteurs de forme du proton;

3° Avoir une bonne théorie de la diffusion sur le deutérium.

Les deux premières conditions, purement expérimentales, ont été réalisées grâce à la méthode citée dans la référence (2).

Nous avons pu abaisser à 2 % environ l'incertitude totale sur la section efficace e-D : en particulier, nous avons éliminé l'effet des variations d'énergie du *faisceau incident* en employant la méthode du « plateau » qui consiste à utiliser des fentes d'analyse assez larges pour contenir tout le pic élastique; en réduisant au maximum les causes d'élargissement de ce pic nous avons de plus fait disparaître toute *contribution inélastique.*

Par la même méthode, Dudelzak, Sauvage et Lehmann (3) ont mesuré les facteurs de forme du proton à 1 % : la similitude des conditions expérimentales a eu l'heureux effet d'éliminer pratiquement de nos calculs un certain nombre d'erreurs (étalonnage du spectromètre, capacité de référence, etc.).

Ne sont restées comme incertitudes importantes que celles qui provenaient de la statistique (1 %) et de l'efficacité du compteur Čerenkov (1 %).

D'autre part, le fait que nous nous soyons placés à un faible moment de transfert nous a permis d'utiliser les résultats d'une théorie traitant le deutéron de manière non relativiste, seule chose qu'on sache faire actuellement, sans commettre d'erreurs appréciables.

L'approximation de Born donne pour la section efficace différentielle de la diffusion élastique e-D une formule analogue à la formule de Rosenbluth [4] pour le proton :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma_{\text{Mott ponctuelle}}(E, \theta)\, G^2(q^2, \theta), \qquad \text{où} \quad G^2(q^2, \theta) = A(q^2) + B(q^2)\,\mathrm{tg}^2\frac{\theta}{2},$$

A et B sont des fonctions du seul moment de transfert, G s'appelle le facteur de forme du deutéron.

Nous avons mesuré G^2 pour trois angles à $q^2 = 1$ fermi^{-2}.

Angle de diffusion θ.	Énergie des électrons incidents E (MeV).	Carré du transfert du quadrivecteur énergie impulsion q^2 (fermi^{-2}).	G^2.
60°................	202,4	0,998	$0,310 \pm 0,011$
90°................	144,8	1,001	$0,319 \pm 0,009$
130°................	114,7	1,009	$0,342 \pm 0,010$

Nous en avons déduit par la méthode des moindres carrés (*figure*) :

$$A = 0,3090 \pm 0,0085, \qquad B = 0,0077 \pm 0,0025.$$

Nous nous sommes alors servis des calculs de Glendenning et Kramer qui tiennent compte dans la diffusion élastique e-D de l'extension spatiale des nucléons et expriment donc les coefficients A et B en termes de facteurs de forme du neutron et du proton : ces calculs sont d'autant plus satisfaisants que le moment de transfert est plus faible.

En utilisant les valeurs des facteurs de forme du proton mesurées récemment ([3])

$$F_{1p} = 0,899 \pm 1\ \%,$$

$$\frac{F_{1p}}{F_{2p}} = 1,00 \pm 2,5\ \% \qquad \text{pour} \quad q^2 = 1\, f^{-2}.$$

nous avons calculé F_{1n} et F_{cn} pour les différents potentiels décrits dans la référence ([5]). Le potentiel n° 8 semble le meilleur car il rend bien compte des valeurs expérimentales de certaines grandeurs intervenant dans la diffusion nucléon-nucléon, en particulier la longueur de diffusion dans l'état triplet. Ce potentiel donne

$$F_{1n} = 0,001 \pm 0,008, \qquad F_{cn} = 0,015 \pm 0,009,$$

il semble donc que F_{cn} soit positif, ce qui élimine la solution très négative pour F_{1n} que de Vries et Hofstadter ([6]) ont trouvée dans la diffusion inélastique sur le deutéron.

Enfin, du coefficient B on peut tirer

$$\frac{F_{2n}}{F_{2p}} = 0,75 \pm 0,11,$$

ainsi la diffusion élastique donne pour ce rapport une valeur < 1, ce qui avait été déjà suggéré par les expériences de Friedman, Kendall et Gram ([7]).

Au contraire, la diffusion inélastique donne toujours

$$\frac{F_{2n}}{F_{2p}} > 1.$$

Il semble bien que les théories utilisées pour interpréter la diffusion élastique ou inélastique des électrons sur le deutérium ne soient pas assez rigoureuses. En particulier, les corrections relativistes, les effets de courant d'échange ou l'interaction des nucléons dans l'état final devraient être évaluées avec plus de précision.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) *Annual Review of Nuclear Science*, 7, 1957, p. 231.
(2) P. LEHMANN, R. TAYLOR et R. WILSON, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 1183.
(3) B. DUDELZAK, G. SAUVAGE et P. LEHMANN (sous presse).
(4) V. GLASER et B. JAKSIC, *Nuovo Cimento*, 5, 1957, p. 1197.
(5) N. K. GLENDENNING et J. K. KRAMER, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 2159.
(6) C. DE VRIES, R. HOFSTADTER, R. HERMAN et S. KRAMER, *Comptes rendus de la Conférence internationale d'Aix-en-Provence sur les particules élémentaires*, 1, p. 121.
(7) J. I. FRIEDMAN, H. W. KENDALL et P. A. GRAM, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 992.

(Laboratoire de l'Accélérateur linéaire, Orsay.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique théorique et expérimentale de la précipitation des solutions d'aluminate de sodium.* Note (*) de Mme **Simone Guittard**, MM. **Pierre Lanaspèze**, **Claude Guittard** et **Charles Eyraud**, présentée par M. René Perrin.

L'évolution des solutions d'aluminate de sodium dépend de divers paramètres : mode d'ensemencement, température, composition des solutions. Une méthode dilatométrique a été utilisée ([1]) pour analyser d'une manière continue, dans diverses conditions expérimentales, la vitesse de la réaction

(I) $$[Al(OH)_4]^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Al(OH)_3 + OH^-.$$

L'hypothèse selon laquelle l'ion aluminate en solution a pour formule $[Al(OH)_4]^-$ ([2]) est admise par de nombreux auteurs [([3]), ([4])]. Il est bien connu qu'à température ambiante, et au-delà, la réaction selon $(I)_1$ est accélérée par l'apport de phase solide ([5]). La cinétique de précipitation en trihydrate d'alumine, dépend de la nature des germes [([6]), ([7])], de leur masse ([8]) ou plus exactement de leur surface développée ([9]). Les conditions de croissance des cristaux sont liées à la granulométrie de la « semence » [([10]), ([11]), ([12])]. Enfin, la variété d'hydrate d'alumine obtenue est fonction de la température ([13]), et de la nature de l'amorce [([3]), ([12])].

Nous cherchons à représenter la cinétique de précipitation par une équation théorique dans laquelle figurent la surface spécifique des cristaux, et la composition de la solution à chaque instant. Nous supposons que pour un ensemencement suffisamment important le nombre de grains germes reste constant et leur forme sensiblement sphérique au cours de l'épuisement de la solution.

L'équation différentielle

$$\frac{dy}{dt} = -K_1 S y + K_2 S x$$

exprime la proportionnalité des vitesses de précipitation et de dissolution, à la surface développée S, des cristaux. Compte tenu des conditions initiales, la formule devient

$$\frac{dy}{dt} = K_2 S_0 \left[1 + \frac{78}{m_0}(y_0 - y)\right]^{\frac{2}{3}} [x_0 + y_0 - (1 + K)y];$$

y_0, y, concentration en ions $[Al(OH)_4]^-$
x_0, x, concentration en ions $[OH]^-$
S_0, S, surface totale des grains
} respectivement à l'instant initial et au temps t;

K_1, K_2, constantes d'équilibre des réactions $[I]_1$ et $[I]_2$;
$K = K_1/K_2$, enfin m_0 masse des grains au temps initial.

L'équation intégrale exprime, explicitement ou au moyen d'une variable intermédiaire u, la variation de y en fonction de t :

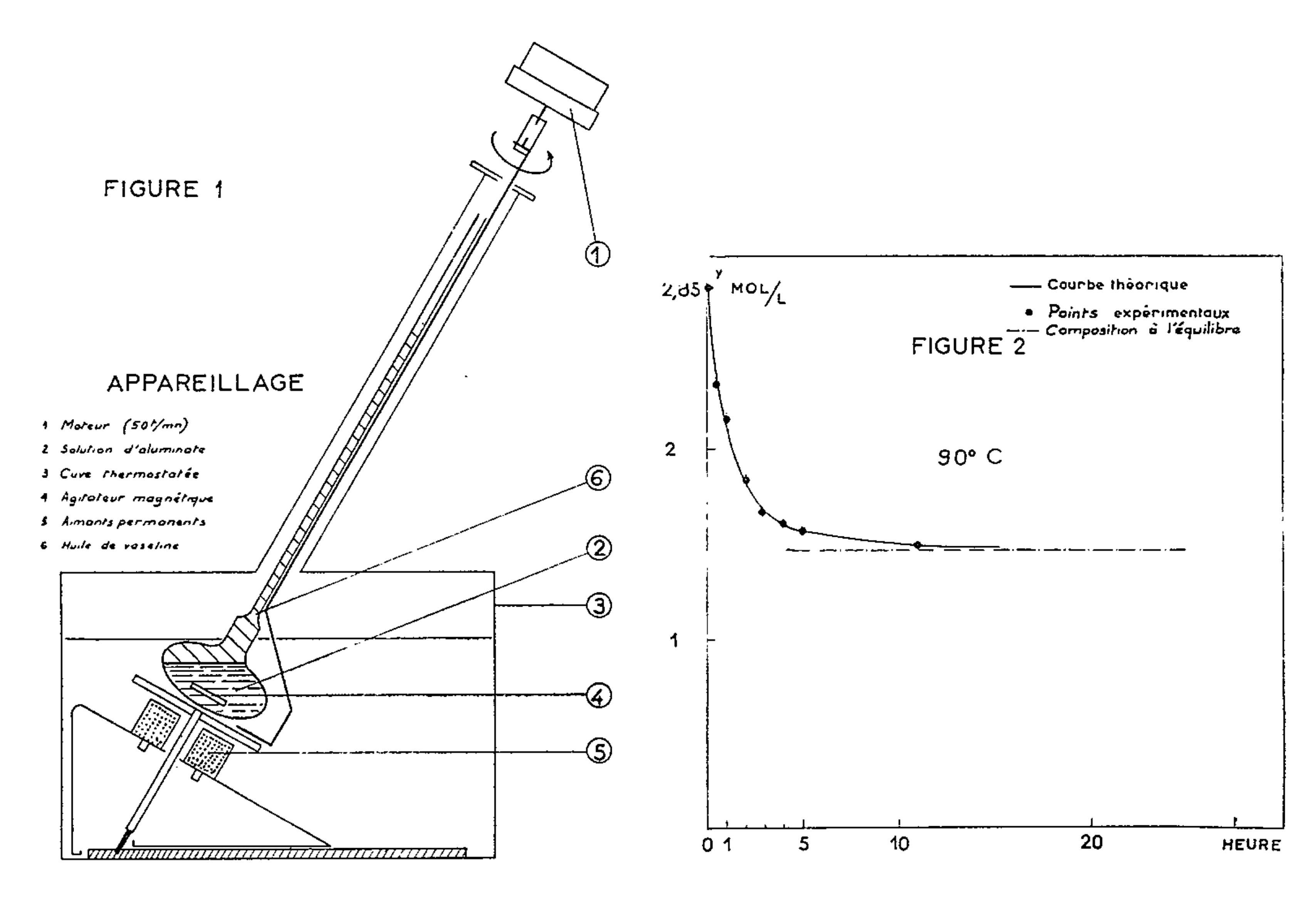
$$(\text{II})\qquad -\text{AMN}t = \left| \text{L} \frac{1+\text{N}u}{\sqrt{1+\text{N}u+\text{N}^2u^2}} \right|_{u_0}^{u} + \sqrt{3} \left| \text{arc tg} \frac{2\text{N}u-1}{\sqrt{3}} \right|_{u_0}^{u};$$

$$\text{A} = \text{K}_2\text{S}_0, \qquad \text{B} = \frac{78}{m_0}, \qquad \text{C} = x_0 + y_0, \qquad \text{D} = 1 + \text{K};$$

$$\text{E} = 1 + \text{B}y_0, \qquad \text{M} = \text{BC} - \text{DE}, \qquad \text{N} = \sqrt[3]{\frac{\text{D}}{\text{M}}};$$

$$u = (\text{E} - \text{B}y)^{\frac{1}{3}}.$$

Les expériences portent sur des solutions de normalité 4 N en soude, et de rapport caustique moléculaire initial : $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O} = 1{,}4$. L'ensemencement est de 150 g/l. Les germes utilisés sont des cristaux de diamètre moyen 2 μ, constitués par un mélange d'hydrargillite et de bayérite. La figure 1 représente schématiquement l'enceinte réactionnelle dilatométrique. Le déplacement du ménisque est observé au moyen d'un cathétomètre.

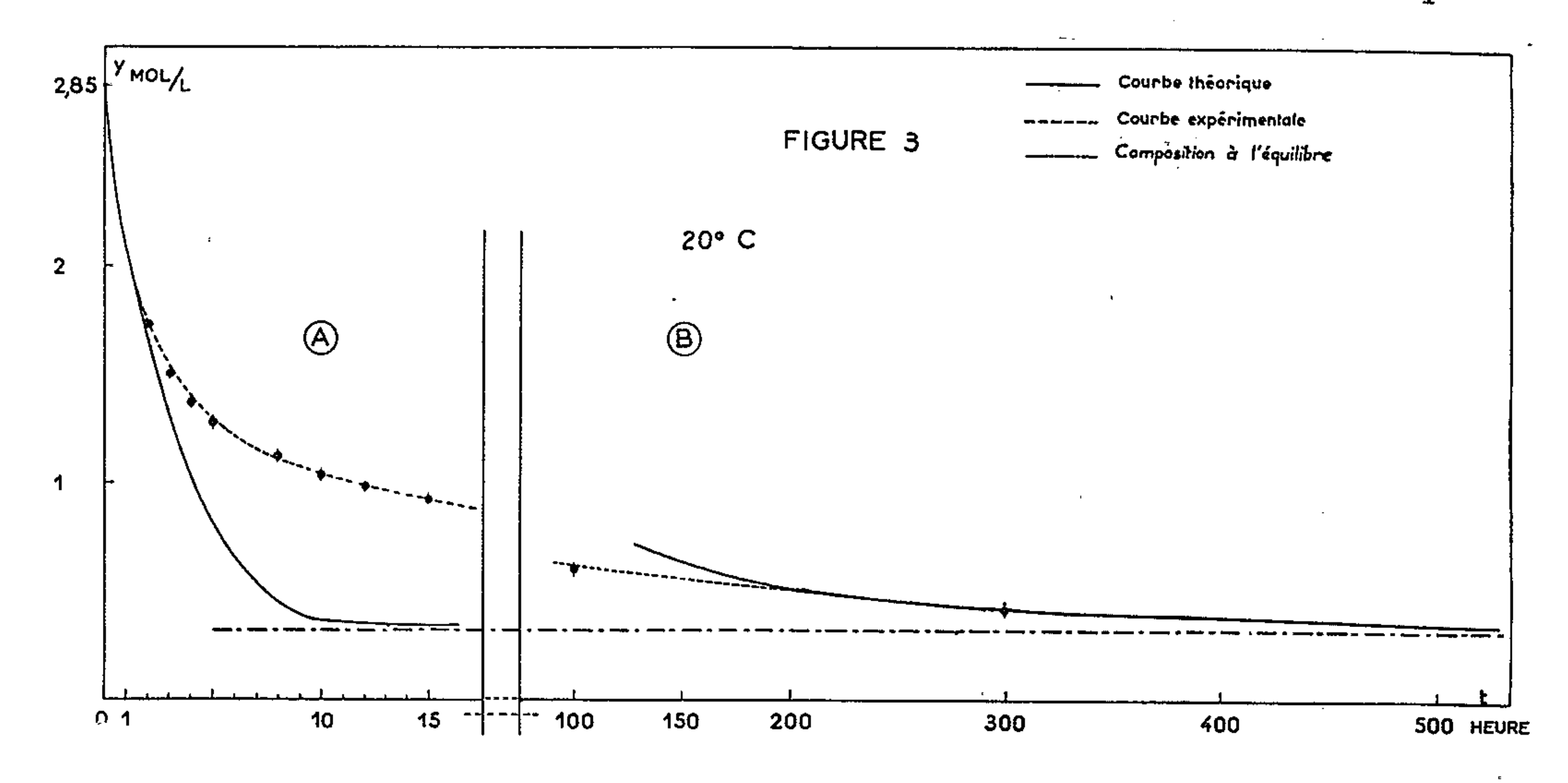


Compte tenu de la courbe d'étalonnage établie préalablement reliant les dénivellations aux poids de précipité, on peut tracer les courbes expérimentales $y = f(t)$.

Les conditions initiales et au voisinage de l'équilibre nous permettent de définir les coefficients de l'équation (II).

Dans le cas d'une réaction réalisée à 90°C (*fig.* 2) les courbes théorique et expérimentale se confondent pour $\text{K}_1 = 2{,}8.10^{-1}$ (en admettant des

cristaux germes de diamètre moyen 2 μ). A 20°C (*fig.* 3), un processus réactionnel unique ne paraît pas devoir rendre compte de l'ensemble de l'évolution observée. Les vitesses déterminées en début et en fin de préci-



pitation sont respectivement compatibles avec deux valeurs distinctes de la constante correspondante :

$$K_{1_A} = 1,4.10^{-4} \quad \text{(région A)},$$
$$K_{1_B} = 4,7.10^{-6} \quad \text{(région B)}.$$

En conclusion, l'étude cinétique de l'évolution des solutions d'aluminate semble montrer que le mécanisme de précipitation est différent suivant la température. Ce résultat est en accord avec les travaux de Sakamoto [13] concernant la nature des phases solides obtenues dans des conditions diverses (mélange hydrargillite-bayérite à basse température, hydrargillite à haute température).

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) M. Cibray-Gambino, *Thèse*, 3e cycle, Marseille, 1959.
(2) J. Heyrowski, *J. Chem. Soc.*, 117, 1920, p. 1013.
(3) J. Stipetic, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 262, 1950, p. 258.
(4) Lanaspèze, *Thèse*, Lyon, 1960.
(5) Ch. Eyraud et Lanaspèze, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2592.
(6) Calvet et Thibon, *Bull. Soc. Chim.*, 5-6, 1951, p. 402.
(7) Kuznetsov, Cerebrennikova et Kakovskaya, *Zhur. Priklad Khim*, 30, 1957, p. 195.
(8) Wrigge et Ginsberg, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 264, 1951, p. 285.
(9) Wrigge et Ginsberg, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 269, 1952, p. 179.
(10) Ginsberg et Huttig, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 285, 1956, p. 160.
(11) Kuznetsov et Derevyankin, *Croat. Chem. Acta*, 31, 1959, p. 141.
(12) J. Scott, British Alum. Co. Ltd, 1962.
(13) K. Sakamoto, *Nippon Light Metal Research Lab.*, 19, 1962.

(*Laboratoire de Génie chimique de la Faculté des Sciences de Lyon et Institut National des Sciences appliquées de Lyon.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de composés organophosphorés : VI. Groupements* $(CH_3)_2$ NP *et* $(C_2H_5)_2$ NP [1]. Note de M[lle] **Gabrielle Martin** et M. **Gérard Mavel**, présentée par M. Jean Lecomte.

1. Après avoir étudié [1] les groupements méthyle et éthyle attachés au phosphore *directement* ou par l'intermédiaire d'un *oxygène* ou d'un *soufre*, nous envisageons des composés où ces alcoyles sont liés au phosphore par un *azote*. Le spectre de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) de tels composés a été mesuré à 25 MHz (Trüb Taüber), pour des groupements *diméthylamino* [nous avions déjà obtenu quelques résultats [2], sans les interpréter] (*fig.* 1 à 25), et 60 MHz (Varian) pour des groupements *diéthylamino* (*fig.* 2).

1 $(Me_2N)_3P$
2 $(Me_2N)_3PO$
3 $(Me_2N)_3PS$
4 $(Me_2N)_2PCH_3$
5 $(Me_2N)_2P(OtBu)$
6 $(Me_2N)_2PO(OtBu)$
7 $(Me_2N)_2P(OEt)$ ...OCH_2
T.M.S. 2 4
8 $(Me_2N)P(OEt)_2$
9 $Me_2NP(OCH_2)_2$
10 $Me_2NPO(OMe)_2$
11 Me_2NPCl_2
12 Me_2NPOCl_2
13 Me_2NPSCl_2
T.M.S. 2 4

Fig. 1.

Tous ces produits ont été préparés par M. Burgada (Laboratoire de Chimie, École Normale Supérieure), sauf les n[os] 4, 10, 15 et 16, que nous devons respectivement à MM. L. Maier (Monsanto, Zurich), P. Chabrier (Faculté de Médecine, Paris) et G. Sturz (Faculté des Sciences, Paris).

2. *Groupements diméthylamino.* — La simplicité du spectre se prête particulièrement à l'étude de l'influence des substituants et de l'hybridation du phosphore. Les caractéristiques des spectres les plus intéressants (J, constante de couplage spin-spin; δ, déplacement chimique en parties par million, rapporté au tétraméthylsilane) sont indiquées (tableau I). On vérifie, sur cette série *aminée*, les caractères déjà observés dans les séries *oxygénée* et *sulfurée* [[1], [3],] à savoir :

— *Les séquences* P, PO, PS sont respectées, δ et J augmentant d'une manière cohérente dans cet ordre (composés nos 1, 2 et 3-5 et 6-11, 12 et 13).

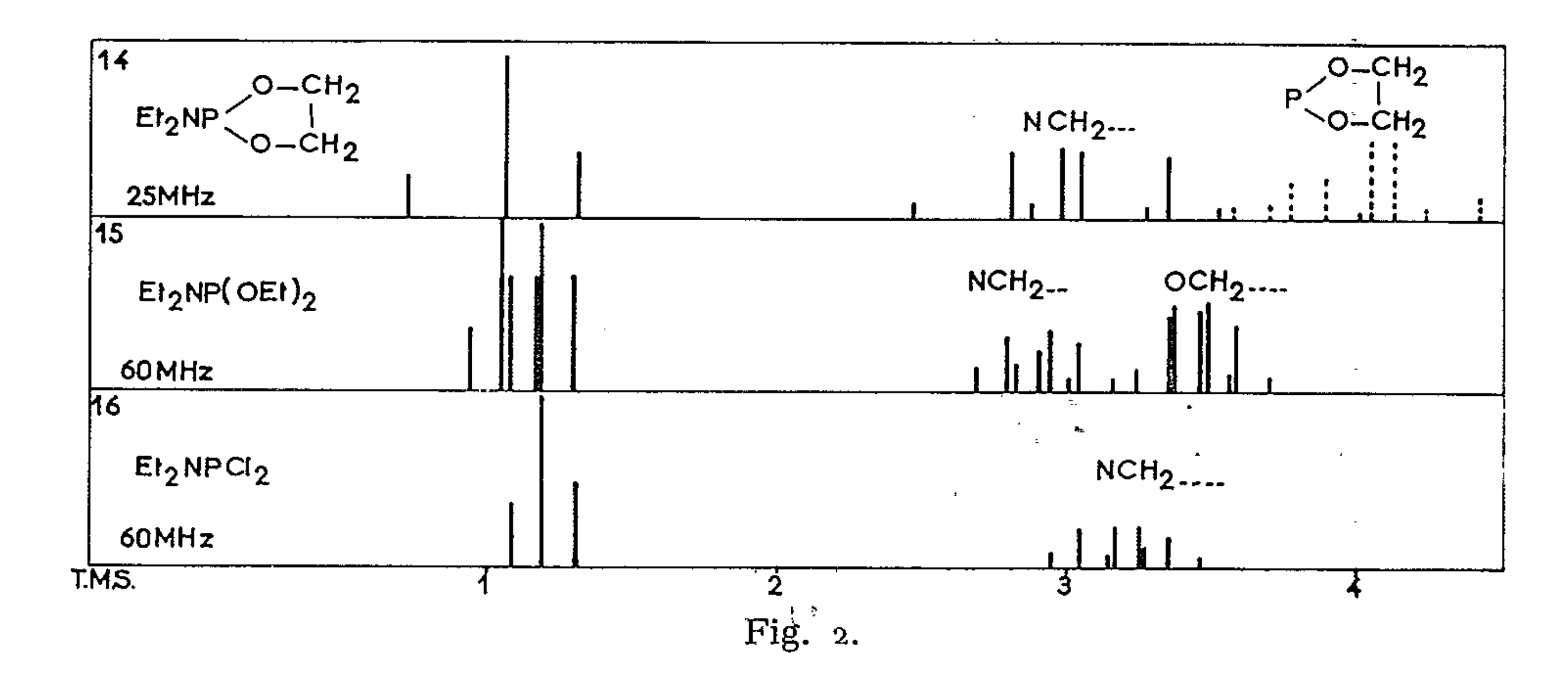


Fig. 2.

— D'une manière générale, δ *et* J *varient selon l'électronégativité des substituants et leur nombre*, mais cet effet n'est vraiment sensible que lorsqu'il y a *chloration*, δ et surtout J augmentant nettement dans ce cas.

3. *Groupements diéthylamino.* — Ils illustrent encore l'influence des substituants sur le spectre; elle se montre particulièrement nette pour

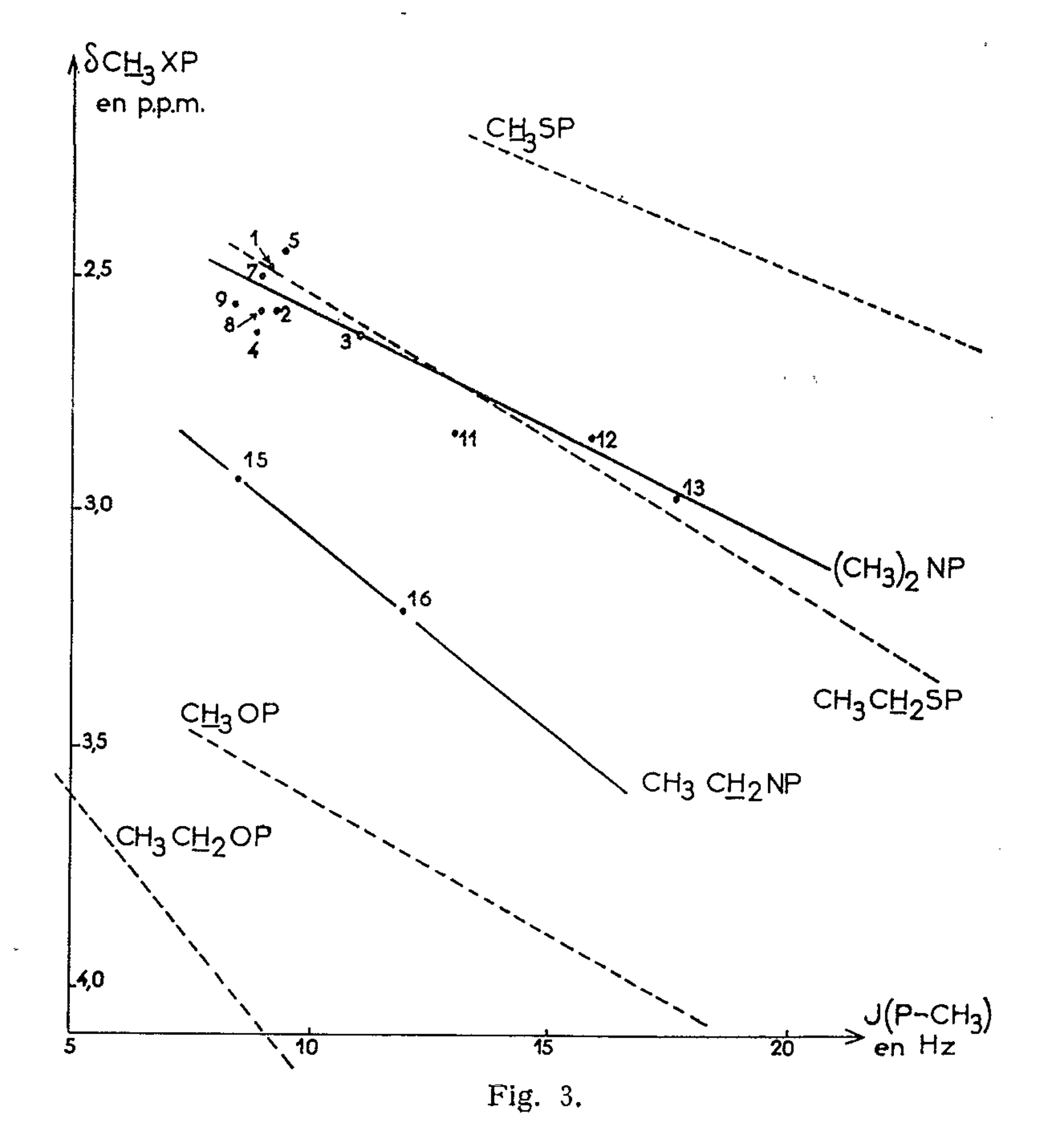


Fig. 3.

les composés n°s 15 et 16, dont les spectres, à 60 MHz, sont du premier ordre : la chloration y produit une variation notable de δ et plus encore de J qui passe de 8,5 à 12,0 Hz.

4. Le diagramme δCH_3—JCH_3P, qu'on peut établir à partir de ces résultats (*fig.* 3), montre que l'*azote* n'oppose qu'un faible écran aux couplages phosphore-hydrogène. L'importance des *variations de* J *par rapport à celles de* δ (qui est plus particulièrement sensible aux effets inductifs) croît de CH_3CH_2OP, CH_3CH_2NP, CH_3CH_2SP, CH_3OP, CH_3NP à CH_3SP (respectivement, en hertz par parties par million : 8,2, 12,5, 16,3, 17,8, 20,3 et 24,1). On peut interpréter [4] cet ordre en tenant compte de ce que l'électronégativité décroît fortement de l'oxygène au soufre (ce qui facilite le couplage phosphore-hydrogène), l'azote se plaçant plus près du soufre que de l'oxygène à cause de son aptitude à la mésomérie. Mais l'effet le plus important s'observe cependant avec le remplacement d'un CH_3 par un hydrogène, lorsqu'on passe de CH_3CH_2XP à CH_3XP (le couplage augmente alors d'environ 8 Hz).

TABLEAU I.

	Composé N° 1.	2.	3.	4.	10.	11.	12.	13.
J (Hz ± 0,2)	9,2	9,4	10,8	8,9	8,5	13,1	16,0	17,8
δ (p. p. m.)	2,45	2,56	2,62	2,62	2,53	2,84	2,85	3,00

(1) G. MAVEL et G. MARTIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 260 (V).

(2) *a.* G. MAVEL et G. MARTIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 110 (I); *b.* G. MARTIN et G. MAVEL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 644 (II).

(3) G. MAVEL et G. MARTIN, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 758 (III).

(4) G. MAVEL, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 675.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne*
et Institut National de Recherche Chimique appliquée, Paris.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la série* $s_\alpha = \sum_{n=1}^{\infty} n^\alpha p^{n-1}$ (*α entier positif*) *rencontrée dans l'étude de la croissance des polymères.* Note (*) de MM. **Jacques Ravatin** et **Guy Mesnard**, transmise par M. Marcel Prettre.

La série s_α s'introduit dans la cinétique des polymérisations. Soit p la fraction de monomère qui a réagi au temps t. Les moyennes en poids, en nombre, etc. de l'ensemble des molécules polymérisées s'expriment dans certains cas au moyen de la somme des séries s_α avec $\alpha = 1, 2, 3, \ldots$ suivant les cas [1].

Le calcul direct de s_α pour les premières valeurs de α donne

$$s_1 = \frac{1}{(1-p)^2}, \qquad s_2 = \frac{1+p}{(1-p)^3},$$
$$s_3 = \frac{1+4p+p^2}{(1-p)^4}, \qquad s_4 = \frac{1+11p+11p^2+p^3}{(1-p)^5}.$$

Nous nous proposons d'établir des relations plus générales. s_α étant considéré comme une fonction de p, on peut l'exprimer en faisant intervenir s_1 et ses dérivées. Pour les premières valeurs de α on obtient

$$s_2 = p\frac{ds_1}{dp} + s_1, \qquad s_3 = p^2\frac{d^2 s_1}{dp^2} + 3p\frac{ds_1}{dp} + s_1,$$
$$s_4 = p^3\frac{d^3 s_1}{dp^3} + 6p^2\frac{d^2 s_1}{dp^2} + 7p\frac{ds_1}{dp} + s_1.$$

La relation générale

$$s_\alpha = \mathrm{L}_\alpha^1 p^{\alpha-1}\frac{d^{\alpha-1}s_1}{dp^{\alpha-1}} + \mathrm{L}_\alpha^2 p^{\alpha-2}\frac{d^{\alpha-2}s_1}{dp^{\alpha-2}} + \ldots + \mathrm{L}_\alpha^i p^{\alpha-i}\frac{d^{\alpha-i}s_1}{dp^{\alpha-i}} + \ldots + \mathrm{L}_\alpha^\alpha s_1$$

est démontrée par récurrence et l'on trouve que

$$\mathrm{L}_\alpha^i = \sum_{i=1}^{\alpha-1}[i-(t+2)]\,\mathrm{L}_i^{i-1}.$$

En remarquant que

$$\frac{d^{\alpha-i}s_1}{dp^{\alpha-i}} = \frac{(\alpha-i+1)!}{(1-p)^{\alpha-i+2}},$$

on peut aussi écrire

$$s_\alpha = \sum_{i=1}^{\alpha}\frac{\mathrm{L}_\alpha^i p^{\alpha-i}(\alpha-i+1)!}{(1-p)^{\alpha-i+2}}.$$

Ce développement peut aussi se mettre sous la forme

$$s_\alpha = \frac{\alpha!\,\mathrm{L}_\alpha^1 p^{\alpha-1} + (\alpha-1)!\,\mathrm{L}_\alpha^2 p^{\alpha-2}(1-p) + \ldots}{(1-p)^{\alpha+1}} = \frac{\mathrm{N}}{(1-p)^{\alpha+1}}.$$

En ordonnant le numérateur suivant les puissances décroissantes de p, on introduit de nouveaux coefficients V_α^m par la relation

$$N = V_\alpha^1 p^{\alpha-1} + V_\alpha^2 p^{\alpha-2} + \ldots + V_\alpha^m p^{\alpha-m} + \ldots + V_\alpha^\alpha.$$

En se servant de la loi de récurrence existant entre les L_α^t et les L_α^{t-1}, ainsi que de la loi de récurrence entre les V_α^m, à savoir

$$V_{\alpha-1}^m = m V_{\alpha-2}^m + (\alpha - m) V_{\alpha-2}^{m-1} \qquad \text{et} \qquad V_{\alpha-1}^m = V_{\alpha-1}^{\alpha-m+1},$$

on obtient les relations suivantes :

$$V_\alpha^m = m V_{\alpha-1}^m + (\alpha - m + 1) V_{\alpha-1}^{m-1}, \qquad V_\alpha^m = V_\alpha^{\alpha-(m-1)}.$$

De plus

$$V_\alpha^1 = V_\alpha^\alpha = 1.$$

Les première valeurs des V_α^m sont les suivantes :

α.	V_α^1.	V_α^2.	V_α^3.	V_α^4.	V_α^5.	V_α^6.
1...........	1					
2...........	1	1				
3...........	1	4	1			
4...........	1	11	11	1		
5...........	1	26	66	26	1	
6...........	1	57	302	302	57	1

Le mode de construction du tableau des V_α^m (plus simple que celui des L_α^t) permet le calcul rapide des s_α.

De plus on établit par récurrence les propriétés remarquables

$$V_\alpha^1 + V_\alpha^2 + \ldots + V_\alpha^\alpha = \alpha!$$

et

$$2\left(V_\alpha^1 + \ldots + V_\alpha^{\frac{\alpha}{2}}\right) = \alpha! \qquad \text{pour } \alpha \text{ pair}$$

et

$$2\left(V_\alpha^1 + \ldots + V_\alpha^{\frac{\alpha-1}{2}}\right) + V_\alpha^{\frac{\alpha+1}{2}} = \alpha! \qquad \text{pour } \alpha \text{ impair.}$$

Il existe par ailleurs des relations intéressantes entre les éléments du triangle de Pascal et les V_α^m.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) FLORY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1877.

(*Faculté des Sciences de Lyon, Laboratoire d'Électronique et de Physique du Solide.*)

PHYSIQUE DES SURFACES. — *Sur la fragilisation superficielle au cours du frottement, des carbures de tungstène frittés.* Note (*) de MM. **Louis Pons**, **Jack Chevillon** et **Philippe Steff**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Le frottement, au contact de roches de carrière, d'alliages frittés de carbures de tungstène et de cobalt, permet d'observer sur les cristaux de CW une fracturation superficielle dont on a recherché à préciser les caractères.

On sait que l'emploi en tant qu'outils de coupe, de tréfilage, ou de chantiers, des matériaux qu'on appelle couramment carbures durs frittés, a tendance actuellement à se généraliser. Parmi ces derniers, les carbures de tungstène alliés au cobalt occupent une place privilégiée [(1), (2)]. Mais si la technologie a fait ici déjà de grands progrès, on connaît encore mal le mécanisme même de l'action et de la destruction de ces matériaux.

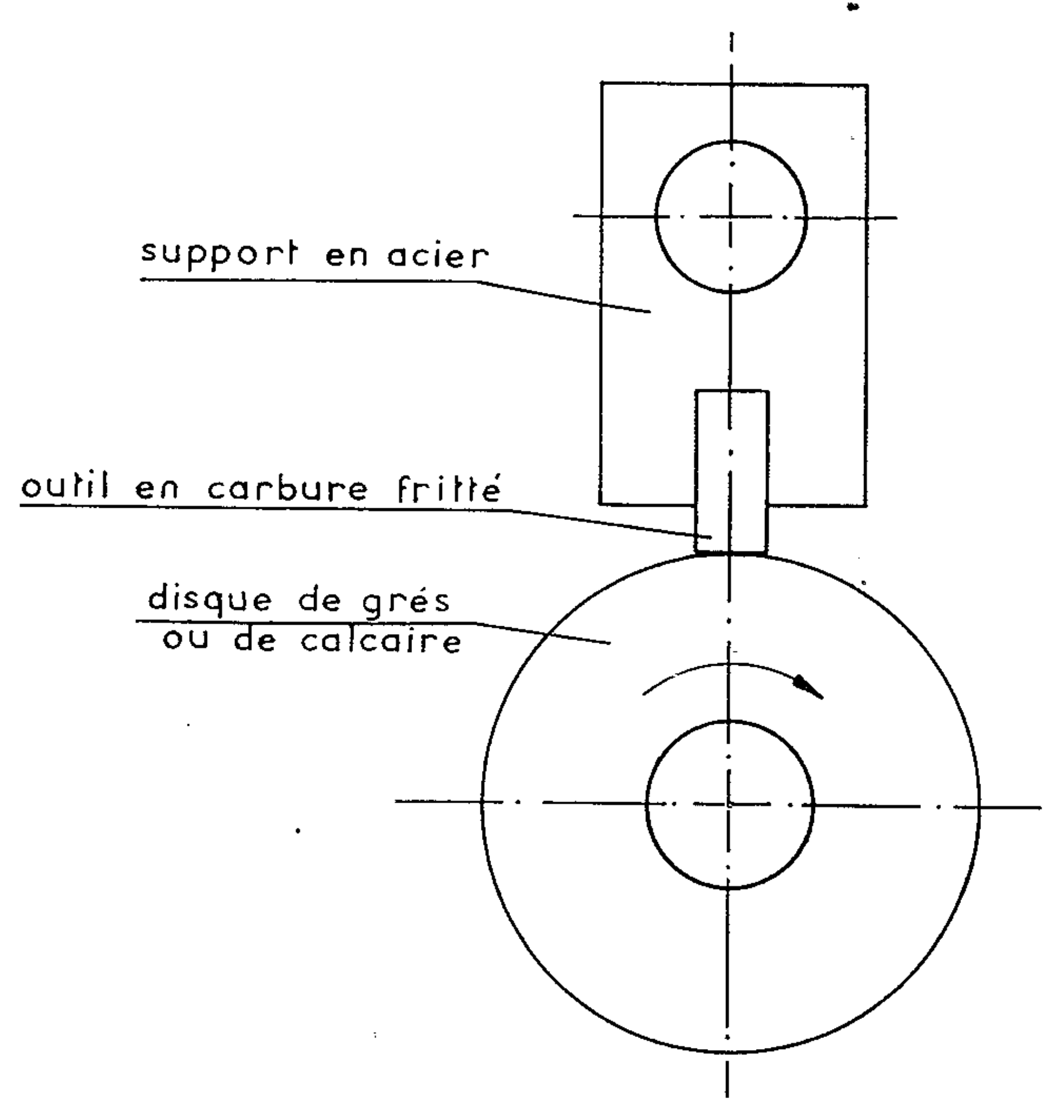


Fig. 1. — Dispositif de frottement.

Certains auteurs, qui ont cherché à évaluer leur usure par la méthode des radiotraceurs, ont présenté jusqu'à présent des résultats certainement intéressants, mais parfois contradictoires [(3), (4)]. Aussi avons-nous pensé qu'une méthode directe d'examen visuel, déjà appliquée avec succès au cas des alliages ferreux (5), pourrait être transposée ici utilement et compléter les renseignements que donne l'irradiation. Plus précisément, nous avons voulu examiner si, par une méthode de microscopie optique, on pouvait suivre le processus de destruction d'un cristal de WC au cours du frottement, l'analyser et en tirer des conclusions.

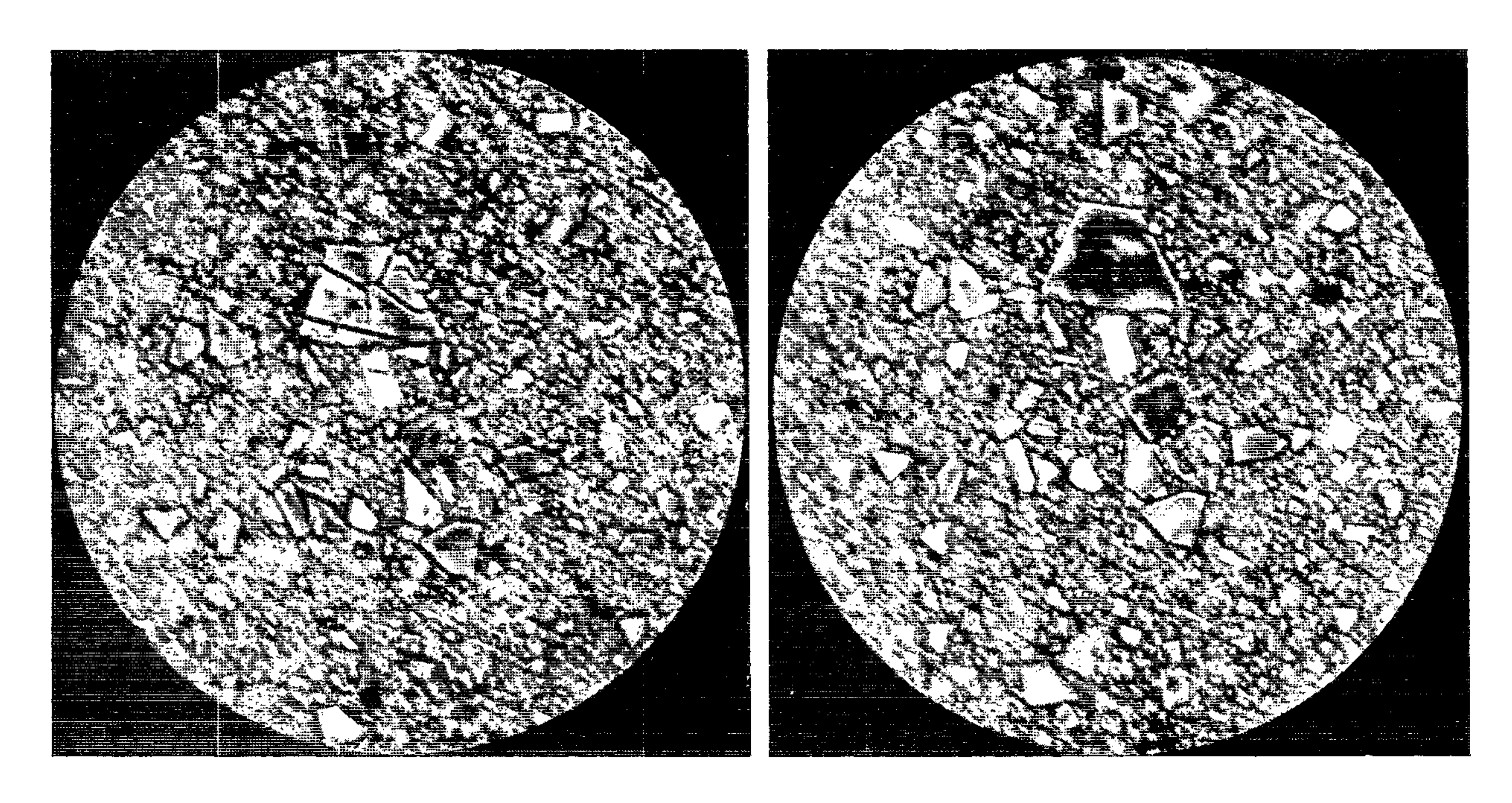


Fig. 2. Fig. 3.

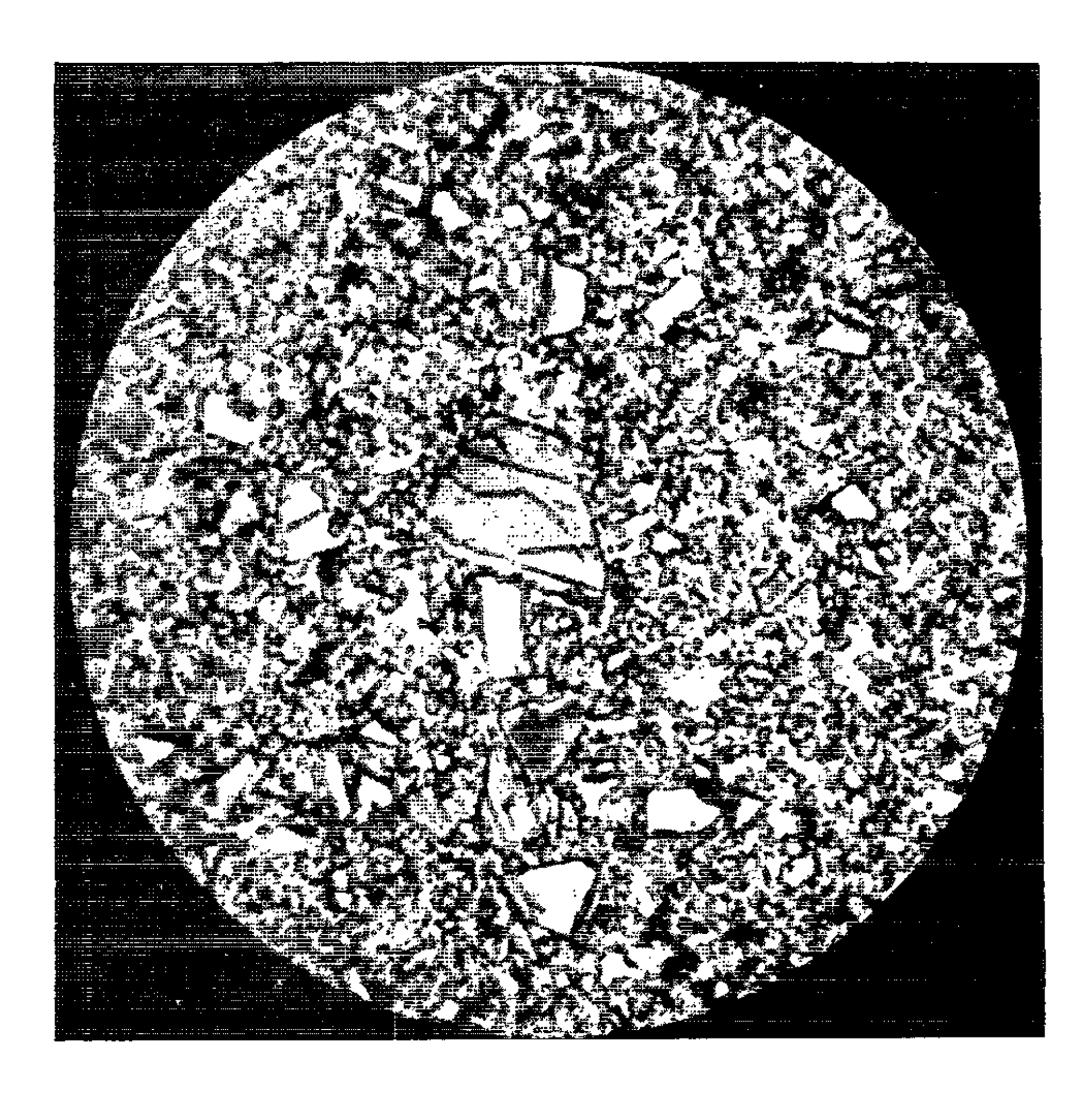


Fig. 4.

Fig. 2, 3 et 4. — Évolution des fissures produites dans un même cristal de CW au cours de sa destruction. (G × 1110.)

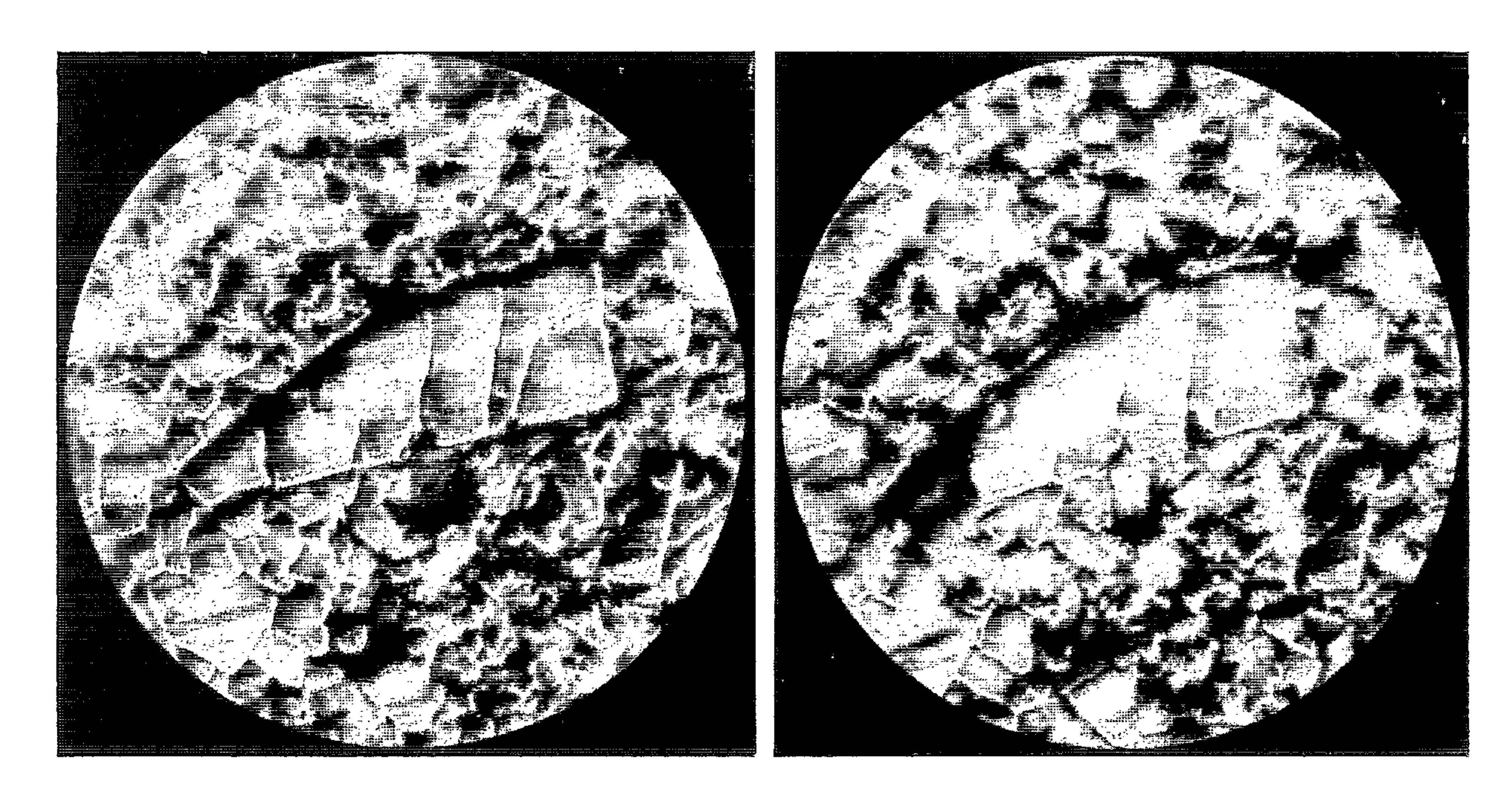


Fig. 5. Fig. 6.

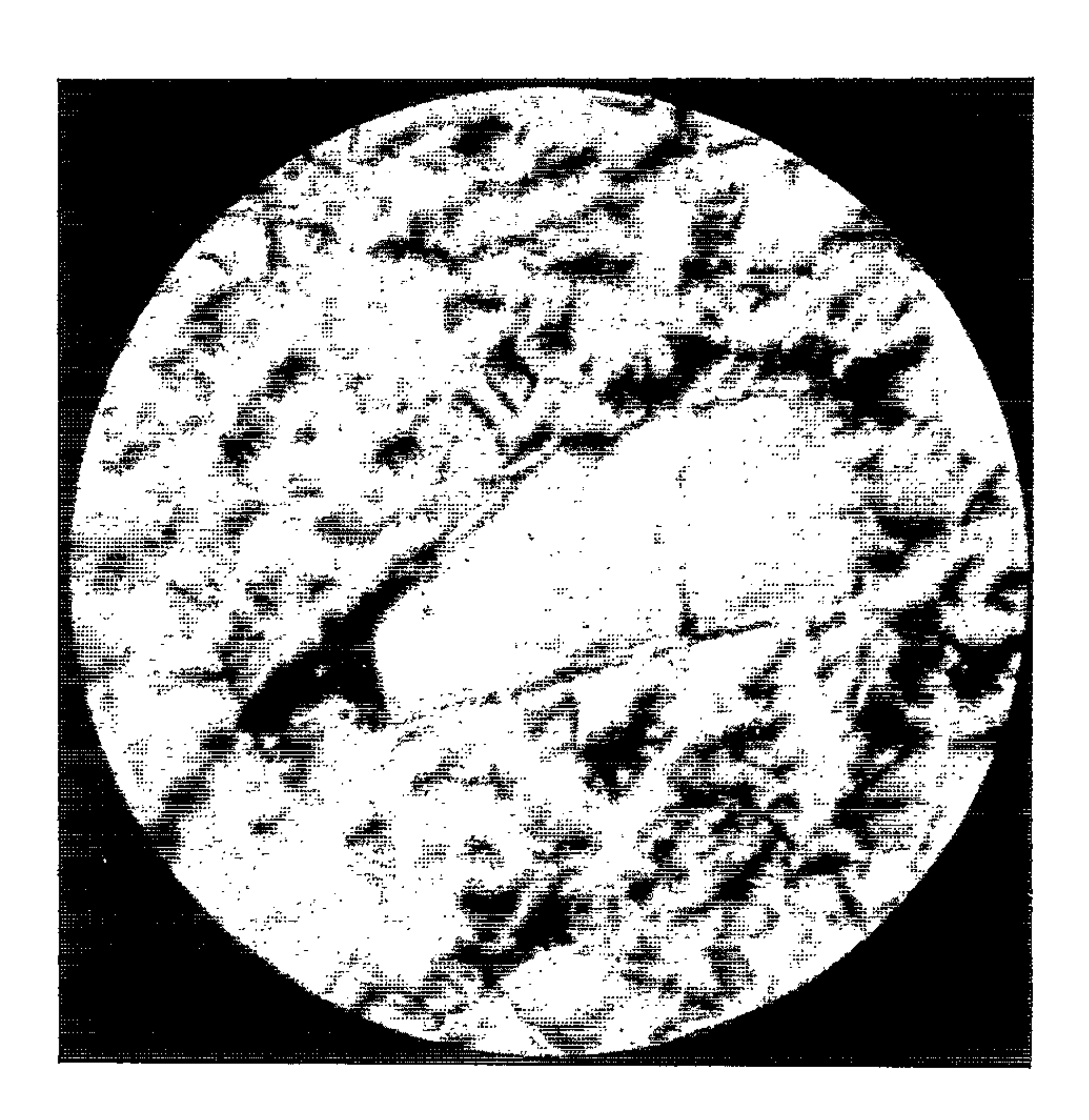


Fig. 7.

Fig. 5, 6 et 7. — Aspect d'un monocristal de CW après essai des stades successifs de polissage (G × 3000.)

C'est à propos du problème d'usure des outils de forage [6] soumis à des conditions particulièrement sévères d'emploi qu'on a entrepris ce travail. Aussi a-t-on procédé de la façon suivante :

On a fait frotter sur deux types de roches, l'une tendre (de la calcite), l'autre dure et abrasive (de la quartzite), et qu'on a choisies très pures, des bâtonnets cylindriques d'un alliage Co-CW en contact avec la roche par une de leurs faces planes, comme cela est représenté schématiquement sur la figure 1. On suit au microscope optique l'évolution de la surface de frottement du bâtonnet, initialement polie et attaquée électrolytiquement (avec une solution de bichromate de sodium à 2 % et une densité de courant égale à 3,5 A/dm²).

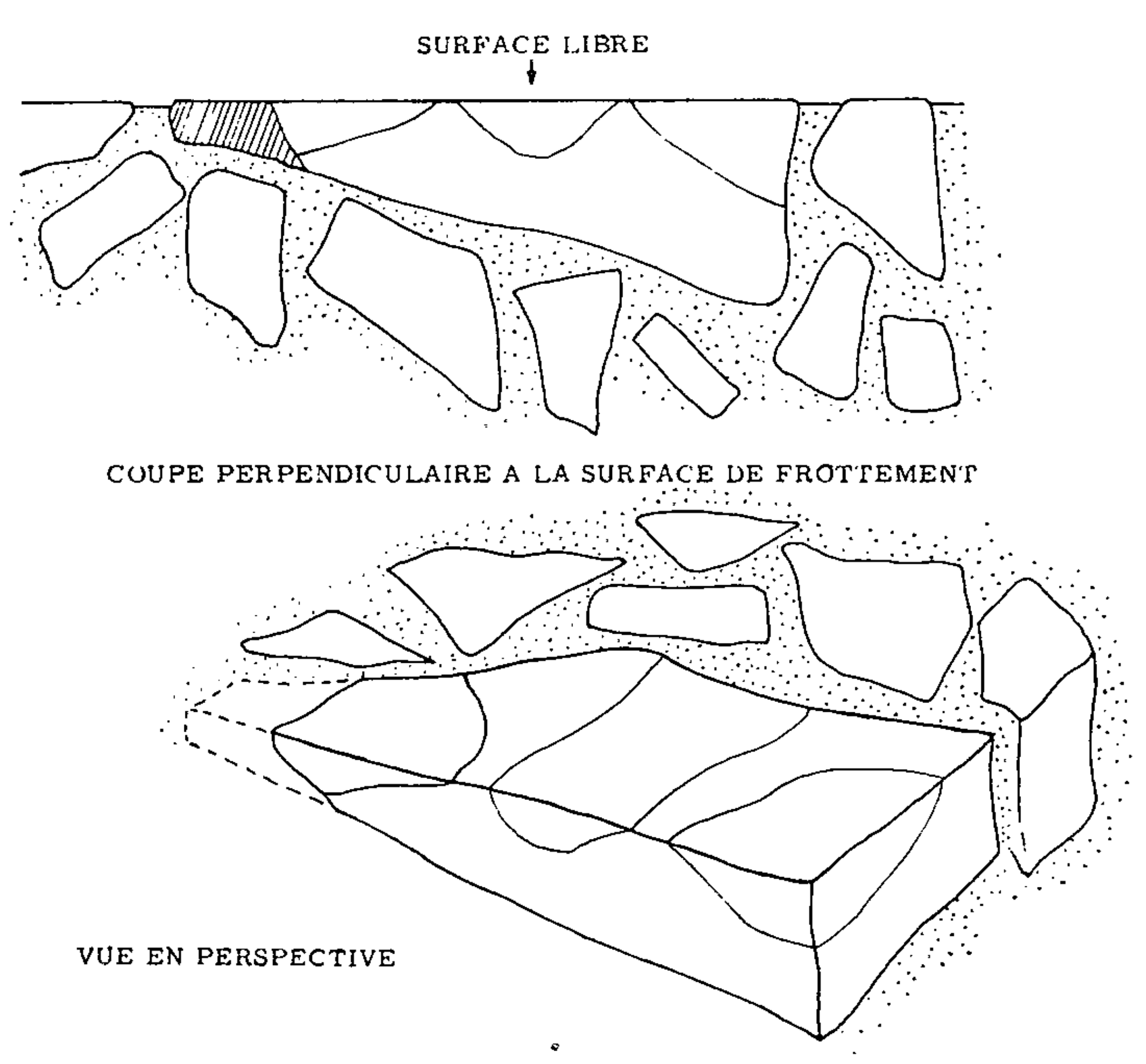


Fig. 8. — Schéma d'interprétation de la destruction d'un monocristal de CW.

Les micrographies des figures 2, 3 et 4, montrent ainsi le même cristal à des stades successifs de destruction. Sur la figure 2 on observe, sur le plus gros cristal, plusieurs fissures dont certaines convergent au centre. Sur la figure 3, où l'on se trouve à une étape plus avancée de l'usure, ces fissures ont disparu. D'autres réapparaîtront sur la figure 4, après un nouveau temps de frottement. On peut donc considérer que le cristal se détruit ici par un processus discontinu et sous une forme qu'on peut définir comme une suite de microécaillages superficiels. Un phénomène analogue apparaît sur des carbures produits par diffusion sur un support de tungstène, au cours d'un meulage grossier [7].

Pour apprécier la profondeur de ces fissurations, on a poli manuellement, sur une poudre fine de diamant de grain moyen d'un micron, un cristal déjà fissuré (*fig.* 5). On a pu suivre ainsi grâce aux variations

de diamètre d'empreintes de dureté circonscrivant ce cristal, l'épaisseur de matière enlevée. Ici on observe que le cristal se polit et au cours de ce polissage, que les fissures initiales disparaissent progressivement. L'épaisseur totale de matière enlevée entre les figures 5 et 7 est de l'ordre de 1 μ. Il faut aussi remarquer que, au cours du premier polissage, le cristal examiné a été dépourvu d'un de ses fragments, auquel a fait place un cratère : il y a eu ici un arrachement dû au fait que, dans cette zone, l'enchassement du cristal était devenu trop peu profond.

Ainsi, une fissuration superficielle entraînant une succession de micro-écaillages qu'on peut se représenter suivant le schéma 8, apparaît comme une forme de destruction des cristaux examinés. Pour expliquer la fragilisation qui la provoque il convient à la fois de tenir compte des chocs mécaniques produits entre le carbure et la roche et de considérer l'échauffement superficiel qui accompagne nécessairement les phénomènes de frottement entre surfaces solides. Une étude plus approfondie pour préciser l'influence simultanée de ces deux facteurs est en cours. Également, comme cela a déjà été proposé (8), les observations que nous avons décrites seront certainement complétées avec profit par l'apport de la microscopie électronique. C'est ce que nous envisageons de faire ultérieurement.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) W. Dawihl, *A. Hanbook of Hard Metals*, H. M. Stat. Off., London, 1955.
(2) P. Schwarzkopf et R. Kieffer, *Cemented Carbides*, Mac Millan Company, New York, 1960.
(3) L. Pons, *Thèse* (*Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 15, 1960, p. 1480).
(4) J. C. Button, A. J. Davies et R. Tourret, *Nucleonics*, 9, 1951, p. 34.
(5) J. Golden et G. W. Rowe, *Brit. J. Appl. Phys.*, 11, 1960, p. 517.
(6) Delacour et Marle, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 17, 1962, p. 767.
(7) H. Buckle, O.N.E.R.A., Communication privée.
(8) R. Bernard, 2-*plan see seminar « de re metallica »*, Springer Verlag, Wien, 1955, p. 41.

(*Laboratoire de Physique et de Technologie des Surfaces, Institut français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Courbes intensité-potentiel d'électrodes à hydrogène dans l'eutectique* LiCl-KCl. II. *Influence des anions oxygénés.* Note (*) de MM. **Jacques Polart** et **Paul Degobert**, présentée par M. Paul Pascal.

On a tracé les courbes intensité-potentiel de l'hydrogène dans des solutions d'oxydes d'hydroxydes et de carbonates dans l'eutectique LiCl-KCl. Les vagues observées peuvent être reliées à la nature et à la stabilité des espèces ioniques en solution.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons présenté quelques résultats relatifs au comportement anodique de l'hydrogène sur différents métaux dans l'eutectique LiCl-KCl à 400°C. Au cours de cette étude nous avions constaté que l'activité la meilleure était obtenue avec une électrode de palladium. Nous avons conservé cette électrode pour étudier l'influence de l'addition de composés suceptibles de donner des anions oxygénés dans l'eutectique fondu.

De nombreux oxydes métalliques sont solubles dans cet eutectique fondu en donnant naissance par ionisation à des ions $O^{=}$ ([2]). Les courbes d'oxydation de l'hydrogène dans de telles solutions montrent effectivement deux vagues (*fig.* 1), correspondant aux deux réactions possibles :

(1) $$H_2 + O^{=} \rightarrow H_2O \uparrow + 2e \qquad \left(E_{\frac{1}{2}} \simeq -1050 \text{ mV}\right),$$

(2) $$H_2 + 2Cl^- \rightarrow 2HCl + 2e \qquad \left(E_{\frac{1}{2}} \simeq -500 \text{ mV}\right).$$

La réaction (2) est limitée, comme nous l'avons montré précédemment ([1]) par la diffusion de l'hydrogène dans le métal de l'électrode. La réaction (1) est limitée par la diffusion des ions $O^{=}$ dans la solution, en effet la hauteur du premier palier est proportionnelle à la concentration d'oxyde dans l'eutectique, jusqu'à ce qu'on atteigne la hauteur du deuxième palier. On se trouve alors limité par la diffusion de l'hydrogène dans le métal et une augmentation de la concentration d'oxyde est sans effet.

L'analyse des produits de la réaction montre qu'il n'apparaît jamais d'acide chlorhydrique; en effet, lorsque le potentiel de l'électrode est tel que la réaction (2) puisse se produire, l'acide formé disparaît par réaction secondaire

(3) $$2HCl + O^{=} \rightarrow H^2O \uparrow + 2Cl^-.$$

Nous avons également étudié le comportement des composés susceptibles de fournir de façon indirecte des ions $O^{=}$ (hydroxydes, carbonates).

Il est généralement admis que les ions OH^- n'existent pas dans le bain fondu ([2]), les solutions d'hydroxydes devraient alors se comporter comme des solutions d'oxydes par suite de la réaction de dismutation spontanée

(4) $$2OH^- \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} H_2O \uparrow + O^{=}.$$

Les courbes d'oxydation de l'hydrogène dans des solutions de potasse dans l'eutectique (*fig.* 2) montrent que la vague de formation de H_2O est déplacée vers les potentiels négatifs ($E_{1/2} \simeq -1\,300$ mV). D'autre part, si on laisse évoluer la solution, la vague précédente se dédouble en deux vagues : l'une toujours située vers $-1\,300$ mV, l'autre vers $-1\,000$ mV. La solution continuant à évoluer, on voit disparaître la première vague au profit de la seconde. Après 24 h, la solution de potasse se comporte comme une solution d'oxyde.

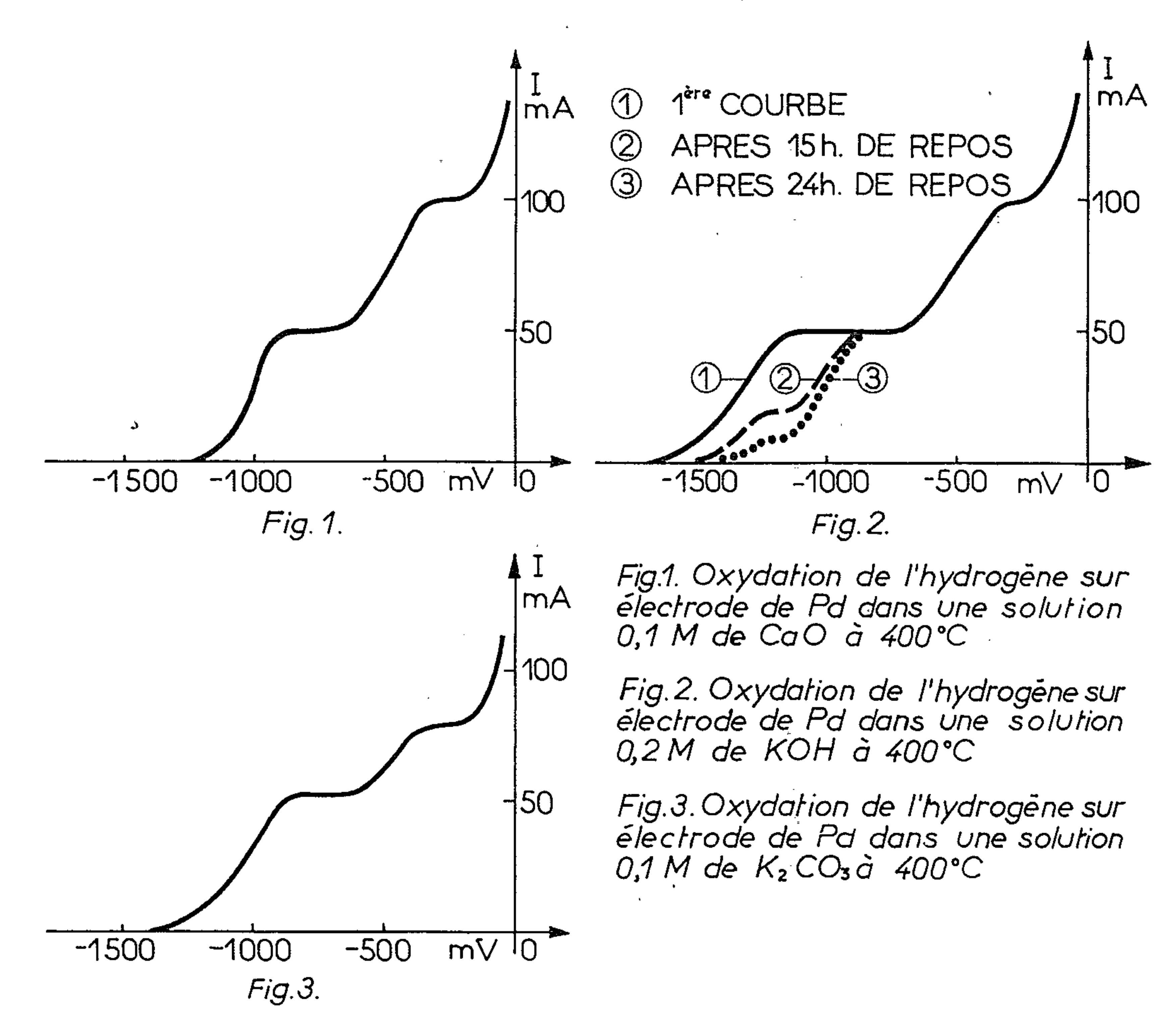


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 1. Oxydation de l'hydrogène sur électrode de Pd dans une solution 0,1 M de CaO à 400°C

Fig. 2. Oxydation de l'hydrogène sur électrode de Pd dans une solution 0,2 M de KOH à 400°C

Fig. 3. Oxydation de l'hydrogène sur électrode de Pd dans une solution 0,1 M de K_2CO_3 à 400°C

Il semble donc que la réaction (4) ne soit pas instantanée et qu'on puisse observer l'oxydation de l'hydrogène par les ions OH^- :

$$(5) \qquad 2OH^- + H_2 \rightarrow H_2O \uparrow + 2e.$$

avant l'oxydation par les ions $O^=$.

Les ions OH^- auraient donc une certaine stabilité dans l'eutectique, l'équilibre représenté par la réaction (4) étant fortement déplacé dans le sens (1) par suite du départ de H_2O. D'autre part, le fait qu'on observe la réaction avec OH^- avant celle avec $O^=$ semble indiquer qu'on est en présence de cinétiques électrochimiques lentes.

La dissolution du carbonate de potassium dans l'eutectique se fait avec effervescence et dégagement de CO_2. On constate d'autre part, que la vague correspondant à l'oxydation de l'hydrogène (*fig.* 3) est identique à celle obtenue dans une solution d'oxyde. L'ion $CO_3^{=}$ n'est donc pas stable dans ce milieu et donne naissance à des ions $O^{=}$ et à du CO_2 qui se dégage. Pour des concentrations molaires égales en oxyde et en carbonate, les hauteurs des vagues d'oxydation de l'hydrogène sont les mêmes, ce qui montre bien que la décomposition de l'ion $CO_3^{=}$ est instantanée et pratiquement totale.

Ce dernier point montre que dans le cas où l'on réaliserait l'oxydation de l'oxyde de carbone ou d'un combustible hydrocarboné quelconque, le gaz carbonique formé s'échapperait facilement et ne viendrait pas modifier la nature de l'électrolyte. Dans l'optique de l'application aux piles à combustibles un tel électrolyte présente donc un avantage par rapport au milieu carbonate généralement proposé qui nécessite l'adjonction de CO_2 à l'électrode à oxygène pour conserver la composition de l'électrolyte.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) J. POLART, P. DEGOBERT et O. BLOCH, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 515.

(2) G. DELARUE, *Thèse*, Université de Paris, 1960.

(*Institut français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise, Délégation générale à la Recherche Scientifique et Technique, Comité de Transformation des Énergies.*)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Propriétés magnétiques des pyrocarbones.* Note de M. **Adolphe Pacault** et Mme **Élisabeth Poquet**, présentée par M. Paul Pascal.

Les pyrocarbones sont préparés par décomposition thermique d'un hydrocarbure, généralement du méthane dilué dans l'hydrogène, sur une paroi de graphite portée à des températures de l'ordre de 2 000°C. Les dépôts obtenus sont compacts et présentent une texture de feuille où les cristallites sont orientés, pour leur plus grand nombre, parallèlement au plan de dépôt. Des études cristallographiques [(1), (2)] ont montré que dans les pyrocarbones tels qu'ils ont été préparés, les cristallites ont une structure bipériodique, les couches graphitiques parallèles et sensiblement équidistantes qui les composent étant « turbostratiques ». Lorsque ces pyrocarbones sont portés à des températures (H. T. T.) de plus en plus élevées, leur structure bipériodique évolue vers la structure tripériodique caractéristique des pyrographites et des graphites d'autre provenance. L'évolution en fonction de H. T. T. des propriétés magnétiques (3) des pyrocarbones renseigne sur leur structure électronique, elle-même liée à leur structure cristallographique.

Les échantillons ont été découpés dans des plaques préparées à 2100°C par la Société Le Carbone-Lorraine. Ils ont été chauffés sous atmosphère d'argon pendant 3 h à différentes températures H. T. T. qui seront choisies pour définir la nature de l'échantillon.

Le tenseur magnétique expérimentalement accessible est lié au référentiel $Oxyz$ (Oz perpendiculaire à la face de dépôt, Ox et Oy dans son plan). Le tenseur magnétique théoriquement intéressant est lié au référentiel OXYZ qui repère un cristallite bipériodiquement organisé tel qu'il vient d'être décrit. L'axe sénaire des couches graphitiques parallèles rend ce tenseur diagonal avec $\chi_{XX} = \chi_{YY} \neq \chi_{ZZ}$. En reliant les deux référentiels par les angles d'Euler on obtient les relations suivantes entre les composantes des tenseurs :

$$\chi_{xx} = \chi_{XX} + (\chi_{ZZ} - \chi_{XX}) \sin^2\theta \sin^2\varphi, \qquad \chi_{xy} = -\frac{1}{2}(\chi_{ZZ} - \chi_{XX}) \sin^2\theta \sin 2\varphi,$$

$$\chi_{yy} = \chi_{XX} + (\chi_{ZZ} - \chi_{XX}) \sin^2\theta \cos^2\varphi, \qquad \chi_{yz} = -\frac{1}{2}(\chi_{ZZ} - \chi_{XX}) \sin 2\theta \cos\varphi,$$

$$\chi_{zz} = \chi_{XX} + (\chi_{ZZ} - \chi_{XX}) \cos^2\theta, \qquad \chi_{zx} = \frac{1}{2}(\chi_{ZZ} - \chi_{XX}) \sin 2\theta \sin\varphi.$$

Or, l'expérience donne $\chi_{xx} = \chi_{yy}$, quelle que soit l'orientation de l'axe Ox dans le plan. Oz est donc un axe de révolution et χ_{xx} est la moyenne des susceptibilités obtenues pour φ prenant toute valeur entre 0 et 2π. On en déduit, puisque

$$\overline{\sin^2\varphi} = \overline{\cos^2\varphi} = \frac{1}{2} \qquad \text{et} \qquad \overline{\sin 2\varphi} = \overline{\cos\varphi} = \overline{\sin\varphi} = 0$$

que

$$\overline{\chi}_{XX(\theta)} = \overline{\chi}_{yy(\theta)} = \overline{\chi}_{XX} + \frac{1}{2}(\chi_{ZZ} - \chi_{XX})\sin^2\theta;$$

$$\chi_{zz(\theta)} = \chi_{XX} + (\chi_{ZZ} - \chi_{XX})\cos^2\theta;$$

θ est l'angle du plan du cristallite avec la face de dépôt. D'un cristallite à l'autre il prend des valeurs différentes mais comprises entre les limites assez voisines imposées par l'orientation préférentielle très marquée du pyrocarbone, de telle sorte que la grandeur mesurée résulte d'une moyenne sur $\sin^2\theta$ et $\cos^2\theta$:

$$\overline{\overline{\chi}_{xx(\theta)}} = \overline{\overline{\chi}_{yy(\theta)}} = \chi_{XX} + \frac{1}{2}(\chi_{ZZ} - \chi_{XX})\overline{\sin^2\theta}; \qquad \overline{\chi_{zz(\theta)}} = \chi_{XX} + (\chi_{ZZ} - \chi_{XX})\overline{\cos^2\theta}.$$

On pose

$$\overline{\overline{\chi}_{xx(\theta)}} = \chi_{\parallel}, \qquad \overline{\chi_{zz(\theta)}} = \chi_{\perp}, \qquad \chi_{XX} = \chi_1, \qquad \chi_{ZZ} = \chi_3.$$

La trace du tenseur est évidemment

$$3\overline{\chi} = 2\chi_{\parallel} + \chi_{\perp} = 2\chi_1 + \chi_3.$$

L'anisotropie [4] $(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})_{298^\circ K}$ et la variation thermique

$$a = \frac{(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})_T}{(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})_{298^\circ K}}$$

ont été mesurées avec un appareil de mesure des anisotropies magnétiques [5], la référence étant un cristal d'orthodiphénylbenzène

$$(\chi_c - \chi_a)_{293^\circ K} = 0,392 \quad (^6).$$

La susceptibilité $(\chi_{\parallel})_{298^\circ K}$ et la variation thermique $b = (\chi_{\parallel})_T/(\chi_{\parallel})_{298^\circ K}$ ont été déterminées à l'aide d'une thermobalance magnétique [7], la référence étant une plaquette de chlorure de potassium géométriquement identique aux échantillons de pyrocarbone et dont la susceptibilité mesurée par rapport à celle de l'eau $(\overline{\chi} = 0,72)$ est égale à 0,516. Les données expérimentales ont permis de démontrer que χ_1 est indépendant de la température [3]. On peut alors calculer

$$\chi_1 = \chi_{\parallel}\frac{b-a}{1-a}; \qquad \chi_3 - \chi_1 = 3(\overline{\chi} - \chi_1); \qquad \overline{\sin^2\theta} = 2\frac{\chi_{\parallel} - \chi_1}{\chi_3 - \chi_1}.$$

Le tableau I réunit les valeurs de χ_1, $(\chi_3 - \chi_1)_{298^\circ K}$, $(\chi_3 - \chi_1)_{77,5^\circ K}$ et $\overline{\sin^2\theta}$ de pyrocarbones traités 3 h à des H. T. T. croissantes. Les variations thermiques de $(\chi_3 - \chi_1)$ dont le tableau est publié ailleurs [3] obéissent à l'équation modifiée [8] caractéristique du magnétisme d'un gaz de Fermi-Dirac [(9), (11)] :

$$\chi_3 - \chi_1 = \chi_0 + K_0\left(1 - e^{-\frac{T}{T_0}}\right).$$

Le tableau II groupe les valeurs de χ_0, K_0, T_0 de différents échantillons.

TABLEAU I.

H. T. T. (°C).	χ_1.	$(\chi_3-\chi_1)_{298°K}$.	$(\chi_3-\chi_1)_{77,5°K}$.	$\overline{\sin^2\theta}$.
2 100...	0,56	28,70	54,27	0,100
2 500...	0,55	27,21	51,33	0,099
2 580...	0,53	25,94	47,60	0,097
2 700...	0,28	18,68	26,99	0,089
2 740...	0,22	18,91	27,46	0,093
2 800...	0,33	18,59	26,54	0,064
2 900...	0,36	20,06	29,24	0,021

TABLEAU II.

H. T. T. (°C).	χ_0.	K_0.	T_0.
2 100...	4,6	56,7	165°K
2 580...	5,8	47,2	165 »
2 740...	11,2	18,4	165 »
2 800...	9,8	18,2	198 »
2 900...	8,5	22,0	220 »

On peut faire remarquer les points essentiels suivants :

1° La composante χ_1 du tenseur diagonal des susceptibilités correspondant aux plans graphitiques est indépendante de la température. Elle passe de 0,5 à 0,3 lorsque le pyrocarbone tend vers le pyrographite.

2° La susceptibilité χ_3 décroît brusquement lorsque H. T. T. atteint 2 600°C, présente un large minimum déjà signalé par Fischbach ([10]), puis croît pour atteindre la susceptibilité χ_3 du graphite monocristallin ([12]).

3° La désorientation des cristallites repérées par $\overline{\sin^2\theta}$ diminue très rapidement lorsque H. T. T. atteint 2 800°C et la valeur déterminée magnétiquement est en bon accord avec celle obtenue par diffraction des rayons X ([3]).

4° L'équation donnant le magnétisme d'un gaz de Fermi-Dirac bidimensionnel rend compte de la variation thermique de χ_3 à condition d'introduire un paramètre χ_0 indépendant de la température.

La valeur de ce paramètre faible jusqu'à 2 600°C augmente considérablement entre 2 600 et 2 800°C. Parallèlement, K_0 dont la valeur est remarquablement élevée jusqu'à 2 700°C, passe par un minimum dans la même zone que χ_3 (tableau II).

5° La masse effective des porteurs de charges augmente au cours de l'organisation finale et leur nombre ($\nu = 1{,}1.10^{-5}$) déterminé à partir de K_0 et T_0 ([9]) est plus petit dans un système bipériodique que dans le graphite ($\nu = 4{,}6.10^{-5}$).

Une analyse détaillée de ces résultats fera l'objet d'un Mémoire complet sur la question [([3])-([8])].

([1]) A. R. G. BROWN et W. WATT, *Industrial Carbon and graphite*, Soc. of Chem. Ind., 1958, p. 86-100.
([2]) E. POQUET, L. ESPAGNO,-R. GAY et GASPAROUX, *Comptes rendus*, 255, 1962, (à paraître).
([3]) E. POQUET, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
([4]) Les susceptibilités magnétiques sont données en u. é. m. C. G. S. au facteur — 10^{-6} près.
([5]) R. POINTEAU et E. POQUET, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 546.
([6]) E. POQUET, A. PACAULT, N. LUMBROSO et J. ZANCHETTA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 706.
([7]) A. PACAULT, J. DUCHENE et J. BAUDET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3641.
([8]) E. POQUET, *Thèse d'État* (sous presse).
([9]) A. PACAULT et A. MARCHAND, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 489.
([10]) D. B. FISCHBACH, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 1613-1614.
([11]) A. MARCHAND, *Thèse*, Paris, 1956 (*Ann. Chim.*, 13, n° 2, 1957, p. 469).
([12]) E. POQUET et coll., *J. Chim. Phys.*, 1960, p. 866.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'observation et la caractérisation de nouvelles bandes du système* ($B^2\Sigma_u^+ — X^2\Sigma_g^+$) *de* CN *dans le spectre de la décharge électrique haute tension à travers un mélange méthane-azote.* Note de MM. **André Stoebner**, **Ralph Delbourgo** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

On présente de nouvelles bandes du système violet du radical CN mises en évidence par la décharge électrique haute tension dans un mélange de méthane et d'azote sous très faible pression.

Une étude systématique par spectrographie de la décharge électrique haute tension alternative (9 500 V, 4,5 kVA) d'un mélange méthane-azote en régime dynamique rapide, sous une pression de 6 mm Hg et pour des débits de 34 ml/mn de méthane et 320 l/h d'azote nous a permis d'observer la présence de nombreuses bandes pour la plupart non encore signalées, qui peuvent être attribuées au système violet du radical CN.

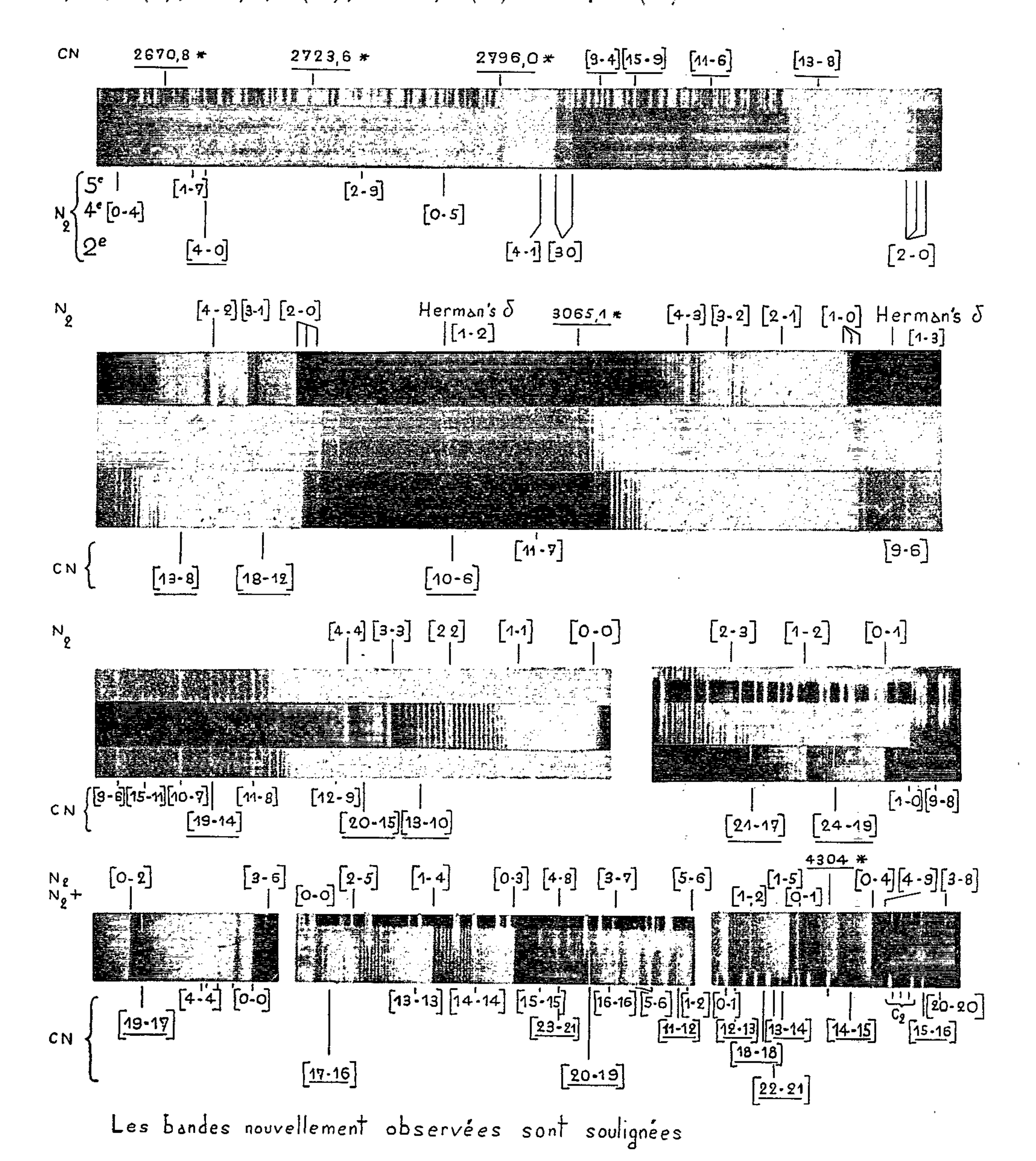
Par ailleurs, la puissance de la décharge a permis d'observer des bandes de l'azote dues à des transitions entre niveaux assez élevés et l'observation de la bande 4-0 de la transition ($C^3\Pi — B^3\Pi$).

Émission des bandes de CN. — Le calcul, l'examen du tableau schématique de Deslandres et l'analyse graphique relatifs au système violet de CN ont permis de caractériser les bandes suivantes toutes dégradées vers le rouge et souvent noyées dans les bandes de l'azote :

V'-V".	λ (Å).	ν (cm⁻¹).
11-12	4 189,6	23 868,6
12-13	4 222,3	23 683,8
13-14	4 266,6	23 437,8
14-15	4 323,5	23 129,4
15-16	4 391,5	22 771,3
18-18	4 259,4	23 477,3
20-19	4 120,2	24 270,7
22-21	4 263,0	23 457,6
19-17	3 812,8	26 227,4
23-21	4 092,8	24 433,1
13-10	3 296,5	30 335,2
10- 6	3 023,0	33 079,7
21-17	3 509,5	28 494,9
9- 4	2 838,9	35 224,9
11- 6	2 886,5	34 644,0
13- 8	2 942,0	33 990,5
19-14	3 214,9	31 105,1
20-15	3 272,7	30 546,4
24-19	3 551,8	28 154,7
(?) 15- 9	2 853,4	35 045,9 (??)
18-12	2 965,9	33 716,6 (??)

On observe également les bandes 6-8, 16-16, 20-20, 13-12, 17-16, 11-8, 12-9, 16-13, 11-7, 15-11, 20-16, récemment signalées par G. Pannetier et L. Marsigny [(4), (5), (6)].

Demeurent inconnues les bandes 4 304 (?); 3 065,1 (R); 2 796,0 (V); 2 723,6 (?); 2 670,8 (R); 2 533,8 (V) et 2 415 (R).



Les bandes nouvellement observées sont soulignées

Émission des bandes de l'azote (1). — On observe tout le second système positif de l'azote, avec les bandes isotopiques des bandes 1-0, 2-0 et 3-0 (8) ainsi qu'une bande nouvelle qu'on peut attribuer à la transition (4-0) [(2), (7)] :

4-0	2 685,1	37 246,7

On observe également les bandes 0-1, 2-1, 0-0 du premier système négatif $N^{2+}(^2\Sigma - ^2\Sigma)$ les bandes 0-1, 0-2, 0-3, 0-4 et 0-5 du quatrième système positif $(D^3\Sigma_u^+ - B^3\Pi)$, les bandes 0-2, 1-4, 2-6, 1-5, 2-7, 1-6, 0-5, 1-7, 2-9, du cinquième système positif $(x'\Sigma - a''\Sigma)$, les bandes 0-0, 1-3, 1-4, 0-3, 0-4 du second système de Kaplan $(y'\Pi - w)$ et enfin toute une série de bandes appartenant aux systèmes de singulets à 3 174,8, 3 020,4, 2 603,3, 2 569,6, 2 558, 2 455,1, 2 397,8, 2 397,1, 2 371,6 et 2 358,8.

Autres émissions. — On observe enfin l'émission parasite des bandes CO de Cameron $(a^3\Pi - X'\Sigma)$, celles de CH à 4 315, de NH à 3 360 et 3 370 masquées par l'azote et enfin celles de C_2 2-0 à 4-2.

Conclusion. — La très forte intensité de la décharge permet de peupler des niveaux plus élevés tant du radical CN que du radical N_2. La très faible concentration du mélange en méthane ne permet pratiquement pas la formation de CH qui semble réagir très vite avec N_2 pour donner CN et NH dont les émissions très intenses demeurent visibles sous la séquence 0-0 de N_2. Nous pensons compléter l'étude des séquences 0-1 et 5-0 de CN par l'analyse rotationnelle de quelques-unes des bandes appartenant à ce système.

(1) Q. W. B. Pearse, A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall, London, 1950.

(2) G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New-York, 1953.

(3) A. G. Gaydon, H. G. Wolfhard, *Proc. Roy. Soc.*, 213, 1952, p. 366.

(4) G. Pannetier, P. Goudmand, Mlle O. Dersaux et M. Durand, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1599.

(5) G. Pannetier et L. Marsigny, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1957.

(6) G. Pannetier et L. Marsigny, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3648.

(7) W. R. Jarmain, P. A. Fraser et R. W. Nicholls, *Astr. J.*, 118, 1953, p. 228.

(8) R. R. Shwangiradze, K. A. Oganezov et B. Chikhladze, *Opt. i Spektrosk S. S. S. R.*, 4, no 8, 1960, p. 952.

(*Laboratoire de Chimie Générale, Sorbonne et D. R. M. E.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude du nitroéthane, du nitrométhane et de quelques-uns de leurs dérivés halogénés.* Note (*) de MM. **Joseph Armand** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Champetier.

On a comparé le mécanisme d'acidification des ions du nitrométhane, nitro-éthane et de certains de leurs dérivés halogénés avec celui de l'ion de $(CH_3)_2CHNO_2$. De plus, l'étude effectuée précédemment sur le mécanisme de réduction électrochimique des 2-halogéno 2-nitropropanes a été étendue à l'étude des dérivés correspondants de $C_2H_5NO_2$ et CH_3NO_2 (dérivés mono et polyhalogénés) dont le comportement diffère notablement.

A. Acidification de $CH_2NO_2^-$, $CH_3CHNO_2^-$, $CHClNO_2^-$, $CHBrNO_2^-$, $CCl_2NO_2^-$, $CBr_2NO_2^-$, $CH_3CClNO_2^-$ et $CH_3CBrNO_2^-$. — 1° L'acidification de $CH_2NO_2^-$ donne en majorité CH_3NO_2 même aux bas pH (pH 1 : 100 % de régénéré; pH 0 : CH_3NO_2, 92 %; HCHO, 8 %). Le résultat de l'acidification de $CH_3CHNO_2^-$ varie avec le pH : on peut distinguer deux zones :

a. pH > 3,6 : isomérisation seule;

b. pH < 3,6 : l'isomérisation est accompagnée de la réaction de scission autooxydation [1] et de la réaction de Nef. A pH < 0 seule la réaction de Nef subsiste. Voici quelques bilans en pour-cent :

pH.	$CH_3CH_2NO_2$.	CH_3CHO.	$CH_3CH{=}NOH$.	Acide nitrolique.	NO_2^-.
2,90	85	7 ± 1	3 ± 1	4	0
2,07	59	28 ± 1	6 ± 1	6	0
1,18	6	82 ± 1	6 ± 1	5	0

Les méthodes d'étude sont celles employées pour le 2-nitropropane [1].

2° L'acidification des ions nitrohalogénés cités ci-dessus fournit uniquement la forme nitro même dans SO_4H_2 5M. Il n'y a donc ni réaction de Nef ni réaction de scission autooxydation [1]. La concentration de la forme nitro par rapport à l'ion dépend de la valeur relative du pH par rapport aux pK_N déterminés par spectrophotométrie, le pK_N correspondant à une concentration égale en ion et en forme nitro.

	CH_2BrNO_2.	CH_2ClNO_2.	$C_2H_4BrNO_2$.	$C_2H_4ClNO_2$.
ε_{ion} (mμ)	7 200 à 245	9 100 à 240	10 000 à 230	9 100 à 232
pK_N	8,20	7,25	7,30	6,80

B. Polarographie et électrolyse a potentiel controlé de dérivés halogénés du nitrométhane et du nitroéthane. — 1° CH_2BrNO_2 *et* CH_2ClNO_2. — Ils donnent une vague de 2 F (faradays) ($E_{1/2} = -0{,}05$ et $-0{,}45$ V respectivement par rapport à l'électrode à calomel saturée), suivie de celle de CH_3NO_2 dont la hauteur décroît avec le pH (pH 3,6 : 70 %; pH 5,5 : 15 %), ce qui permet de penser, en plus de l'analogie avec la polarographie de $(CH_3)_2CBrNO_2$ et $(CH_3)_2CClNO_2$, que le schéma de réduction s'écrit :

$$CH_2XNO_2 + 2e^- \rightarrow CH_2{=}NO_2^- + X^- \quad \text{(1}^{\text{re}}\text{ vague)},$$
$$CH_2{=}NO_2^- + H^+ \xrightarrow{K_1} CH_3NO_2 \quad \text{(isomérisation)},$$
$$CH_3NO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow CH_3NHOH + H_2O \quad \text{(2}^{\text{e}}\text{ vague)},$$

la deuxième étant cinétique, sa décroissance de hauteur avec le pH est normale (K_1 en dépend) alors qu'il devrait y avoir la totalité de la vague à pH 5,5 par exemple si l'on admet le mécanisme habituel des dérivés halogénés comme le fait Mairanovsky [2].

2° $CHBr_2NO_2$ *et* $CHCl_2NO_2$. — Ils donnent une vague de 2 F ($E_{1/2} = +0,03$ et $-0,12$ V respectivement) suivie de celle du dérivé monohalogéné correspondant (100 % entre pH 0 et 4 et hauteur décroissante entre pH 4 et 5) et de celle de CH_3NO_2 (exemple : pH 2,2 : 10 %). Le schéma de réduction est analogue au précédent, les deux dernières vagues étant cinétiques. Entre pH 5 et 11, les dérivés sont le siège d'une décomposition complexe à l'étude. Entre pH 11 et 14, seul le dérivé dibromé donne une vague de 2 F (réduction de $CBr_2NO_2^-$ en $CHBrNO_2^-$; $E_{1/2} = -1,25$ V). L'électrolyse à potentiel contrôlé en milieu acide permet d'obtenir le dérivé monohalogéné dans le cas de $CHCl_2NO_2$ seulement ($E = -0,3$ V; $c = 8.10^{-3}$; pH 1,2) car pour $CHBrNO_2$ les $E_{1/2}$ de $CHBr_2NO_2$ et de CH_2BrNO_2 sont trop proches. En milieu alcalin, par contre, l'électrolyse de $CBr_2NO_2^-$ peut conduire à $CHBrNO_2^-$ ($E = -1,6$ V; $c = 8.10^{-3}$; pH 13).

3° CBr_3NO_2 *et* CCl_3NO_2. — On obtient une vague de 2 F ($E_{1/2} = +0,02$ et $+0,01$ V respectivement) suivie de vagues cinétiques des dérivés di, mono et de CH_3NO_2 de hauteur décroissante avec le pH (schéma de réduction analogue aux précédents). Au-dessus de pH 7,5, seule subsiste la première vague suivie, pour CBr_3NO_2 seulement, d'une deuxième de 2 F due à la réduction de $CBr_2NO_2^-$. L'électrolyse à potentiel contrôlé permet d'obtenir dans le cas de $CBr_3NO_2 : CBr_2NO_2^-$ ($E = -0,5$ V; $c = 8.10^{-3}$; pH 11,1) ou $CHBrNO_2^-$ ($E = -1,6$ V; $c = 8.10^{-3}$; pH 11,1) et dans le cas de $CCl_3NO_2 : CCl_2NO_2^-$ ($E = -0,5$ V; $c = 8.10^{-3}$; pH 11,1). L'acidification des ions conduit intégralement aux formes nitro correspondantes.

4° $CH_3CHBrNO_2$ *et* $CH_3CHClNO_2$. — Les résultats sont analogues à ceux de $(CH_3)_2CClNO_2$ et $(CH_3)_2CBrNO_2$ [3]. 1re vague : $E_{1/2} = -0,01$ et $-0,32$ V respectivement; 2e vague : $E_{1/2} = -0,75$ V à pH 0 et $-0,90$ V à pH 2 pour les deux dérivés.

5° $CH_3CBr_2NO_2$ *et* $CH_3CCl_2NO_2$. — On obtient une vague de 2 F ($E_{1/2} = 0,00$ et $-0,04$ V respectivement) correspondant à la réduction en ion monohalogéné.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) P. Souchay et J. Armand, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 460.
(2) S. G. Mairanovski, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 125, 1959, p. 351-353.
(3) J. Armand, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2777.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV,*
Faculté des Sciences de Paris, 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydroxy-2 diméthyl-3.3 tétralone.* Note (*) de Mme **Colette Broquet** et M. **Raymond Quelet**, transmise par M. Marcel Delépine.

On étudie les propriétés de l'hydroxy-2 diméthyl-3.3 tétralone obtenue en même temps que l'acide hydroxy-2 diméthyl-3.3 phényl-4 butyrique dans la condensation de l'hydroxy-2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4 sur le benzène.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que la condensation de l'hydroxy-2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4 sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium conduisait à un mélange d'acide hydroxy-2 diméthyl-3.3 phényl-4 butyrique, dont nous avons étudié les propriétés et d'hydroxy-2 diméthyl-3.3 tétralone (I).

Cette dernière se présente sous forme d'une huile jaune, assez mobile; $É_{0,4}$ 102°; n_D^{20} 1,560.

Sa structure a été mise en évidence par les dérivés suivants :

— *dinitro-2.4 phényl hydrazone*, F 176° (aiguilles rouges);

— *ester acétique*, $É_{0,3}$ 118°; huile très visqueuse ($C_{14}H_{16}O_3$).

Analyse : calculé %, C 72,47; H 6,95; trouvé %, C 72,16; H 7,35.

1. *Produits de réduction.* — *a.* L'action du borhydrure de potassium en milieu méthanolique fournit le diol correspondant : *dihydroxy-1.2 diméthyl-3.3 tétraline* (II) ($C_{12}H_{16}O_2$); liquide; $É_{0,5}$ 129°; n_D^{20} 1,543 (Rdt 60 %) qui donne un diester acétique ($C_{16}H_{20}O_4$), F 168° (alcool).

Analyse : ($C_{16}H_{20}O_4$), calculé %, C 69,62; H 7,30; trouvé %, C 70,03; H 6,83.

L'oxydation acétochromique de ce diol conduit à un diacide : acide ortho-(diméthyl-2.2 propyloïque-3) benzoïque (III) qui, purifié par sublimation, s'isole à l'état d'anhydride ($C_{12}H_{12}O_3$), aiguilles jaunes, F 168°.

Analyse : ($C_{12}H_{12}O_3$) : calculé, C 70,65; H 5,93; trouvé % : C 69,96; H 6,85.

Fig. A.

b. La réduction par la méthode de Clemmensen a donné avec un rendement de 55 % la *diméthyl*-3.3 *tétraline* (IV), composé connu ([2]), qui se présente sous forme d'un liquide; $É_{12}$ 106°; n_D^{20} 1,528.

Analyse : ($C_{12}H_{16}$), calculé %, C 90,08; H 10,0; trouvé %, C 90,26; H 9,68.

2. *Produits de déshydrogénation*. — En déshydrogénant la diméthyl-3.3 hydroxy-2 tétralone par chauffage sur charbon palladié dans le mésitylène bouillant, nous avons obtenu comme produit principal, un composé soluble à chaud dans les alcalis en donnant une solution brune et s'isolant sous forme de cristaux noirs brillants (alcool) (halochromie verte dans H_2SO_4).

Analyse : ($C_{22}H_{16}O_4$), calculé %, C 76,81; H 4,69; trouvé %, C 76,75; H 5,80.

L'analyse et les propriétés laissent supposer qu'il s'agit du composé correspondant à la formule (V) ($C_{22}H_{16}O_4$) qui proviendrait de l'oxydation partielle du *diméthyl*-2.2 *tétrahydroxy*-3.4.3'.4' *binaphtyle*-1.1', résultant lui-même d'une déshydrogénation duplicative avec départ d'un —CH_3. ([3]).

Traité par l'orthophénylènediamine, ce composé donne une diphénazine ($C_{34}H_{22}N_4$), F 358° (acide acétique) et réagit sur l'anhydride acétique en fournissant un dérivé tétracétylé ($C_{30}H_{25}O_8$), F 246° (alcool).

Comme produit secondaire de la déshydrogénation, nous avons isolé une faible proportion de *diméthyl*-3.4 *naphtol*-1 (VI) ($C_{12}H_{12}O$), résultant de la migration d'un groupe CH_3 et d'une déshydratation, suivant un processus déjà signalé par Linstead [([4]), ([5])]. Aiguilles blanches (éther de pétrole), F 120° ([6]). Ce naphtol a été transformé en diméthyl-1.2 tétraline ($C_{12}H_{16}$), liquide; $É_{15}$ 115-120°; n_D^{20} 1,526.

Analyse : ($C_{12}H_{12}O$), calculé %, C 83,79; H 7,03; trouvé %, C 83,91; H 7,08. ($C_{12}H_{16}$), calculé %, C 90,08; H 10,0; trouvé %, C 90,65; H 9,27.

3. *Condensation avec* CH_3MgI. — L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la diméthyl-3.3 hydroxy-2 tétralone conduit au diol correspondant qui se déshydrate en *triméthyl*-1.3.3 *tétralone*-2 (VII), liquide; $É_{0,4}$ 96°; n_D^{20} 1,538; Rdt 50 %.

Analyse : ($C_{13}H_{16}O$), calculé %, C 83,05; H 8,58; trouvé %, C 83,25; H 8,76.

Dinitrophénylhydrazone, F 198°.

Fig. B.

Partant de la triméthyl-1.3.3 tétralone-2, nous avons préparé divers composés nouveaux, en utilisant d'une part la réaction de Leuckart, d'autre part la condensation de Réformatzky.

a. Amino-2 triméthyl-1.3.3 tétraline (VIII) ($C_{13}H_{19}N$) : $É_{0,2}$ 92°; n_D^{20} 1,540 (infrarouge 3 350 et 1 630 cm^{-1}). Obtenue avec un rendement de 60 % par action du formamide à 99 %, en présence d'acide formique sur la cétone précédente, d'après la méthode décrite par A. W. Ingersoll et H. D. Dewitt (7).

Analyse : calculé %, C 82,61; H 10,13; N 7,41; trouvé %, C 82,49; H 10,22; N 7,38.

b. (triméthyl-1.3.3 dihydro-3.4 naphtyl-2) acétate d'éthyle (IX) ($C_{17}H_{22}O_2$). — La réaction de Réformatzky sur la triméthyl-1.3.3 tétralone-2, suivant le mode opératoire de H. Ahmed et N. Campbell (8) a conduit directement au produit éthylénique. $É_{0,2}$ 136-142° (huile très visqueuse).

Analyse : calculé %, C 79,14; H 8,60; trouvé %, C 79,40; H 8,25.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) C. Broquet et R. Quelet *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3066.
(2) G. Clémo et H. Dickenson, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 255.
(3) H. Cassebaum, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 1537-1547.
(4) R. P. Linstead et S. L. S. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 1927-1934.
(5) R. P. Linstead et K. O. A. Michaelis, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 1134-1139.
(6) R. T. Arnold, J. S. Buckley et J. Richter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2322.
(7) A. W. Ingersoll et H. D. Dewitt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3360.
(8) H. Ahmed et N. Campbell, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4115-4120.

(Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie Organique II, Sorbonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensations de l'oxyde d'éthylène avec l'ester oxalacétique et ses dérivés de substitution.* Note (*) de M. **Léonce Laloi**, Mme **Guy Bénézeth** (**Nicole Noël**) et M. **Henry Gault**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les auteurs obtiennent, par condensation de l'oxyde d'éthylène avec les esters cyano-, chloro- et méthyl-oxalacétiques — à l'exception de l'ester oxalacétique lui-même — les dérivés hydroxyéthylés normalement attendus.

Si les époxydes, en général, et l'oxyde d'éthylène en particulier, ont depuis longtemps donné lieu à de très nombreuses condensations avec des produits à hydrogène mobile (alcools, phénols, acides, etc.), la littérature offre, en revanche, relativement peu d'exemples de composés à *méthylène actif* engagés dans ces réactions. C'est ainsi que l'on n'y mentionne guère que le malonate [(1), (2)] et le cyanacétate (3) d'éthyle, récemment l'acétylacétone et la méthylbenzylcétone (4) et, plus particulièrement dans le groupe des β-cétoesters, à diverses reprises, l'acétylacétate d'éthyle [(1), (5), (6)]. Parmi les esters β-cétoniques, nous avons choisi, afin de les condenser avec les époxydes — et en premier lieu avec l'oxyde d'éthylène — l'ester oxalacétique et ses dérivés de substitution énumérés plus haut. L'objet de cette Note est d'exposer les résultats que nous avons jusqu'ici obtenus.

1. Ester oxalacétique. — La réaction de cet ester avec l'oxyde d'éthylène, mis au contact ou dans un solvant (eau, alcool), à des températures s'échelonnant de 0 à 75° et en présence de quantités variables de soude (1 à 100 %), ne donne pas les dérivés monohydroxyéthylé (7) ou dihydroxyéthylé qu'on pourrait attendre. En fait, par distillation du produit brut de la réaction, on recueille les esters tricarballylique (Rdt 10 %) et propane-tétracarboxylique (Rdt 50 %), produits de la pyrolyse bien connue (8) de la lactone oxalocitrique : cela établit que dans les conditions où nous nous sommes placés, la vitesse de réaction de l'ester oxalacétique sur lui-même pour donner la lactone oxalocitrique est toujours supérieure à celle de sa condensation avec l'oxyde d'éthylène.

2. Ester méthyl-oxalacétique :

La condensation est effectuée de la manière suivante : un mélange équimoléculaire d'oxyde et d'ester, auquel on a ajouté 1 à 2 % de pipéridine,

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH-CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \rightarrow \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \diagup CH_3 \\ C \\ | \diagdown CH_2CH_2OH \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \diagup CH_3 \\ C - CH_2 \\ | \quad\ \ | \\ CO \quad CH_2 \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

(I) (II)

est chauffé à l'autoclave pendant 24 h à la température de 85-90°. Par distillation fractionnée du liquide brut de réaction, on sépare les produits suivants :

	É (°C/mm).	Rdt (%).
(1) Oxalate d'éthyle	45- $55/_{0,1}$	11
(2) Méthyloxalacétate d'éthyle	75-90 $/_{0,02}$	12
(3) Hydroxyéthyl-méthyloxalacétate d'éthyle (I)	103-$106/_{0,02}$	25
(4) Éthoxalyl-2 méthyl-2 butyrolactone (II)	120-$125/_{0,02}$	25
(5) Indistillable et pertes	-	27

Les rendements que nous indiquons n'ont été obtenus que dans les limites étroites de température où nous nous sommes placés; en effet, en opérant à 75-80°, le taux d'ester méthyloxalacétique récupéré s'élève à 50 %, tandis qu'à 100-120°, la production d'oxalate d'éthyle dépasse 50 %, les rendements en produit hydroxyéthylé se trouvant dans les deux cas notablement diminués. La formation d'oxalate d'éthyle résulte d'une désacylation comparable à celle qui a été observée avec l'acétylacétate d'éthyle dans des conditions analogues ([6]).

Étude de l'ester hydroxyéthyl-méthyloxalacétique (I) *et de l'éthoxalyl-*2 *méthyl-*2 *butyrolactone* (II) : (I) $É_{0,02}$ 103-106°; n_D^{19} 1,449; $C_{11}H_{18}O_6$, calculé %, C 53,66; H 7,32; trouvé %, C 53,48-53,52; H 7,44-7,61. (II) $É_{0,02}$ 120-125°; n_D^{19} 1,479; $C_9H_{12}O_5$, calculé %, C 54,00; H 6,00; trouvé %, C 53,93-53,84; H 6,75-6,79.

Ces produits sont des liquides huileux incolores et ne présentent pas de caractère énolique. De constitutions très voisines, ils possèdent, en fait, le même comportement chimique. En particulier :

— *Vis-à-vis des alcalis* (soude diluée à l'ébullition ou concentrée à froid), ils subissent rapidement le dédoublement acide en donnant naissance à de l'acide oxalique et de l'α-méthylbutyrolactone.

— *Sous l'action des hydracides à l'ébullition* (HCl 17 %), ils se décarboxylent. Le dégagement de gaz carbonique est quantitatif et la solution chlorhydrique, par évaporation sous vide, laisse une huile peu colorée (Rdt 70 %) que l'on soumet à la distillationfractionnée. On recueille ainsi la céto-2 méthyl-3 valérolactone ($É_{0,05}$ 75-78°; Rdt 30 à 50 %) à côté de fractions plus lourdes ($É_{0,05}$ 85-140°, non identifiées) et d'un résidu assez important (20 à 25 %).

La *céto-*2 *méthyl-*3 *valérolactone* est un solide blanc, F 70°, d'odeur non désagréable et particulièrement tenace ($C_6H_8O_3$, calculé %, C 56,25; H 6,25; trouvé %, C 56,04; H 6,40; *phénylhydrazone*, F 210°, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, calculé %, N 12,84; trouvé %, N 12,94). Elle est très soluble à chaud dans l'eau, peu à froid; sa solution alcoolique est colorée en violet intense par le perchlorure de fer. Par hydrogénation catalytique, elle est transformée en *hydroxy-*2 *méthyl-*3 *valérolactone* ([9]), $É_{0,1}$ 75-80°; F 30°, ($C_6H_{10}O_3$, calculé %, C 55,38; H 7,69; trouvé %, C 55,16-55,18; H 7,65-7,83) et, dans une proportion qui varie selon les opérations, en *acide dihydroxy-*2.5

méthyl-3 valérique, $É_{0,1}$ 90°, huile visqueuse incolore ($C_6H_{12}O_4$, calculé %, C 48,64; H 8,10; trouvé %, C 48,90-49,02; H 8,46-8,46). Ces produits sont actuellement à l'étude en vue de comparer leur action à celle de l'*acide mévalonique* (dihydroxy-3.5 méthyl-3 valérique), isomère très voisin, connu pour son rôle biologique important [10].

3. Esters cyano- et chloro-oxalacétiques. — 1° L'ester cyanoxalacétique et l'oxyde d'éthylène, mis à réagir en solution alcoolique pendant 24 h à la température de 0-5°, en présence de 10 % de soude, donnent, après acidification, un précipité blanc d'*ester hydroxyéthyl-cyanoxalacétique*; après filtration et simple lavage à l'alcool glacé, ce produit est obtenu, suffisamment pur, avec un rendement de 50 %. F 100° ($C_{11}H_{15}O_6N$, calculé %, C 51,37; H 5,83; N 5,44; trouvé %, C 51,45-51,46; H 6,03-6,04; N 5,45-5,56).

2° L'ester chloroxalacétique, par condensation avec l'oxyde d'éthylène suivant une technique identique à celle que nous avons décrite pour l'ester méthyloxalacétique, conduit à l'*ester hydroxyéthyl-chloroxalacétique* avec un rendement de 40 %. Purifié par distillation ($É_{0,05}$ 115-120°), c'est une huile assez mobile, presque incolore ($C_{10}H_{15}O_6Cl$, calculé %, C 45,02; H 5,62; Cl 13,32; trouvé %, C 44,90-44,99; H 5,51-5,65; Cl 13,13-14,00). Comme dans le cas de l'ester méthyloxalacétique, et dans la même proportion (10 %), il se forme également de l'oxalate d'éthyle au cours de la réaction.

Remarque. — Il est à noter que les esters chloro- et cyano-oxalacétiques hydroxyéthylés ne se lactonisent pas.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) W. Traube et Lehman, *Ber.*, 34, 1901, p. 1930.

(2) K. G. Pakendorf, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 25, 1939, p. 387-391 (*C. A.*, 34, 1940, p. 4381).

(3) S. A. Glickman et A. Cope, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1012.

(4) H. Gault, M. Sélim et N. Le Corre, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2594.

(5) Wm. L. Johnson, Brevet U. S. n° 2.443.827; brit. n° 601.802.

(6) K. G. Pakendorf, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 29, 1940, p. 579-581 (*C. A.*, 35, 1941, p. 3627).

(7) H. Plieninger, Brevet all. n° 804.807 (Cl 120-15).

(8) H. Gault, *Comptes rendus*, 159, 1914, p. 256.

(9) Brevet français déposé par le C. N. R. S. aux noms de L. Laloi, N. Noël et H. Gault le 25 avril 1962, P. V. 895.556.

(10) A. F. Wagner et K. Folkers, *Endeavour*, octobre 1961, p. 177-187.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure des produits d'hydratation des dinitriles succiniques α, α-disubstitués.* Note (*) de M. **André Foucaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

On montre que la structure du composé azoté intermédiaire obtenu lors de l'hydrolyse alcaline d'un dinitrile succinique α, α-disubstitué en imide correspondante est celle d'une imino-2 pyrrolidone-5 disubstituée.

Dans la plupart des cas étudiés, l'hydrolyse alcaline ménagée d'un dinitrile succinique α, α-disubstitué (I) conduit à l'imide correspondante (II). Lors de cette réaction, on isole un produit intermédiaire (C), dont la formule brute correspond à celle d'un amide-nitrile succinique α, α-disubstitué (III *a*) ou (III *b*) [(1), (2)]. Cependant, l'étude des propriétés des composés (C) nous a conduit à leur attribuer la structure cyclique d'une imino-2 pyrrolidone-5 disubstituée (IV *a*) ou (IV *b*), isomère de (III).

```
R\                   R\                     R\
  >C——CH2              >C——CH2                >C————CH2
R'/ |    |           R'/ |    |             R'/ |       |
   CN   CN              CN   CONH2             CONH2   CN
    (I)                  (III a)                 (III b)

R\                   R\                     R\
  >C————CH2            >C————CH2              >C————CH2
R'/ |      |         R'/ |      |           R'/ |      |
   CO     CO            //C     CO             CO      C
     \NH/            NH    \NH/                  \NH/   \\NH
    (II)                  (IV a)                  (IV b)
```

Une telle structure a d'ailleurs été proposée récemment pour représenter l'orthocyanobenzamide (3).

1° Les composés (C), qui ont un point de fusion élevé et qui sont peu solubles dans les solvants usuels, possèdent des propriétés amphotères. Ils peuvent donner des sels stables avec HCl, H_2SO_4 et, plus facilement, avec l'acide picrique.

Nous donnons dans le tableau A, les points de fusion des composés (C) étudiés et ceux de leurs picrates.

Tableau A.

R	C_6H_5	$C_6H_5.CH_2$	C_2H_5	$C_6H_5.CH_2$
R'	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_5.CH_2$
(C)	$C_{16}H_{14}N_2O$	$C_{17}H_{16}N_2O$	$C_{12}H_{14}N_2O$	$C_{18}H_{18}N_2O$
	270° (7)	247° (2)	228° (2)	245° (1)
Picrate	265°	228-230°	202-205°	200-202°

Ces sels, traités par une solution aqueuse de Na_2CO_3 donnent le produit de départ (C). Les diamides succiniques α, α-disubstitués (V) ne donnent pas de picrates dans les conditions précédentes, ce qui laisse supposer

que les propriétés basiques observées pour (C) ne sont pas dues à un groupement amide; elles peuvent provenir du groupement imine de (IV).

Les composés (C) réagissent avec les bases fortes. Ils sont solubles, à froid, dans une solution hydroalcoolique de soude 2 N et peuvent être régénérés de ces solutions par neutralisation. Ils se comportent ainsi, vis-à-vis des bases, comme les imides (II).

2° Contrairement aux dinitriles (I) qui sont, en général, transformés en diamides correspondantes (V) sous l'action de H_2SO_4 concentré ([4]), les composés (C) ne donnent, dans ces conditions, que des sulfates. Par contre, ils sont aisément hydrolysés à chaud, en milieux acide ou basique, en imides (II).

3° L'examen des spectres infrarouges de (C) (en suspension dans le nujol), enregistrés entre 2 250-1 500 cm^{-1}, révèle l'existence de trois bandes qui peuvent s'interpréter en admettant la structure d'imino-2 pyrrolidone-5 (IV). Nous donnons dans le tableau B, les positions de ces bandes d'absorption (en cm^{-1}).

TABLEAU B.

R..............	C_6H_5	$C_6H_5.CH_2$	C_2H_5	$C_6H_5.CH_2$
R'..............	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_5.CH_2$
(*a*)..............	1 711	1 724	1 713	1 704
(*b*)..............	1 673	1 656-1 626	1 677	1 674
(*c*)..............	1 523	1 528	1 526	1 526

Il n'y a pas de bande d'absorption correspondant à un groupement nitrile vers 2 250-2 230 cm^{-1}.

Les bandes (*a*) intenses, peuvent être attribuées au groupement carbonyle; les séries (*b*) et (*c*) formées de bandes larges, sont attribuées au groupement $>N—C=NH$ ([5]).

La préparation de l'amide-nitrile α-benzyl α-phényl succinique (III *a*) confirme les résultats précédents.

En effet, l'action de l'ammoniac, à froid, sur le chlorure de l'α-nitrile β-acide α-benzyl α-phényl succinique (VI) conduit à un composé F 143°, déjà signalé ([6]). Son spectre infrarouge révèle la présence d'un groupement nitrile ($\nu_{CN} = 2\ 254\ cm^{-1}$ d'une bande amide I (1649 cm^{-1}) et amide II (1629 cm^{-1}). Il n'y a aucune absorption dans la région 1520 cm^{-1}. La structure de ce composé est donc celle de l'amide-nitrile (III *a*, R = C_6H_5, R' = $C_6H_5.CH_2$). Traité par une solution hydroalcoolique de soude N à froid, (III *a*) est cyclisé en benzyl-3 phényl-3 imino-2 pyrrolidone-5 (IV *a*) (R = C_6H_5, R' = $C_6H_5.CH_2$), F 247° déjà décrit ([2]).

R, R' >C—CH₂ ; CONH₂ CONH₂ — (V)

C_6H_5, $C_6H_5.CH_2$ >C—CH₂ ; CN COCl — (VI), $C_{17}H_{14}NOCl$

C_6H_5, $C_6H_5.CH_2$ >C—CH₂ ; CN CO—NC_5H_{10} — (VIII), $C_{22}H_{24}N_2O$

L'action de la pipéridine sur le chlorure d'acide (VI) conduit à un amide-nitrile (VIII), $C_{22}H_{14}N_2O$, F 138° après recristallisation dans l'éthanol à 95°. Son spectre infrarouge présente une bande d'absorption due à la vibration de valence du groupement CN (2 237 cm^{-1}) et une bande amide I d'un amide tertiaire (1628 cm^{-1}). Ce composé (VII) n'est pas transformé par action de la soude à froid, l'absence d'hydrogène sur l'atome d'azote du groupement amide rendant impossible la cyclisation en imino-2 pyrrolidone-5.

Conclusion. — Les propriétés des intermédiaires azotés obtenus lors de l'hydrolyse des dinitriles succiniques α, α-disubstitués en imides correspondantes s'interprètent bien en attribuant à ces composés la structure d'une imino-2 pyrrolidone-5 substituée.

Nous avons montré que l'amide-nitrile α-phényl α-benzylsuccinique pouvait être obtenu, mais il se cyclise immédiatement en milieu basique. Par contre un nitrile-amide tertiaire ne se cyclise pas.

L'étude de ces composés est actuellement poursuivie.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(2) H. Le Moal, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1952.
(3) A. Foucaud, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1960.
(3) J. A. Eldvidge et R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 5000.
(4) R. Carrie et A. Foucaud, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1059.
(5) M. E. Baguley et J. A. Eldvidge, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 709.
(6) A. Foucaud, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2469.
(7) R. Carrie, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1962.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'alcoylation d'un nitrile aliphatique possédant deux carbones asymétriques situés respectivement en α et β.* Note (*) de MM. **Robert Gay** et **Michel Maugras**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le méthyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentane nitrile (IV) alcoylé par l'intermédiaire de Φ_3-CNa et du bromure d'allyle conduit à un seul des deux nitriles diastéréoisomères possibles : le méthyl-2 allyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentane nitrile (V). La détermination de la configuration de ce dernier montre que la stéréochimie de l'alcoylation du nitrile (IV) est inverse de celle de l'ester méthylique (II), de même configuration, étudiée antérieurement.

L'alcoylation du méthyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentane nitrile (IV) — de même configuration que l'ester méthylique (II) — par traitements successifs au triphénylméthylsodium et au bromure d'allyle conduit à un seul des deux nitriles diastéréoisomères possibles : le méthyl-2 allyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentane nitrile dont la configuration d'un des deux énantiomorphes est indiquée en (V).

Ce résultat est inattendu et s'oppose, en deux points, aux données sur l'alcoylation d'esters aliphatiques présentant deux carbones asymétriques situés respectivement en α et β de la fonction ester ([1]). En effet, l'un de nous, en collaboration avec A. Horeau a montré que dans les mêmes conditions d'alcoylation l'ester (II), dont dérive le nitrile (IV), conduit aux deux esters diastéréoisomères possibles (VI) et (VII) dans les proportions respectives de 80 et 20 % [([1]), ([2])]. De plus, fait remarquable, le déroulement stérique de la réaction d'alcoylation du nitrile (IV) est inverse de celui de l'ester méthylique (II) ou méthyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoate de méthyle de même configuration. Le nitrile unique (V) formé, possède la même configuration que l'ester (VII) qui a été obtenu dans la proportion de 20 % lors de l'alcoylation de l'ester (II). L'identité de configuration du nitrile (V) et de l'ester (VII) est démontrée par l'hydrogénation du nitrile allylé (V) en nitrile α propylé (VIII). Ce dernier est également obtenu à partir de l'ester (VII) *via* l'acide α propylé formé par hydrogénation et l'amide correspondant (IX). Les nitriles obtenus par ces deux voies possèdent les mêmes propriétés physiques.

L'acide (I), F 137° ([5]) traité par le chlorure d'oxalyle conduit au chlorure d'acide qui sans isolement préalable est traité par l'ammoniac et donne l'amide correspondant; le méthyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanamide (III), F 146-149° ($C_{17}H_{21}O_2N$, calculé %, C 75,24; H 8,80; N 5,16; trouvé %, C 75,22; H 7,90; N 5,47).

La déshydratation de l'amide (III) en milieu pyridine par l'oxychlorure de phosphore selon Delaby ([6]) donne quantitativement le nitrile (IV) : méthyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentane nitrile F = 56-60° ($C_{17}H_{19}ON$, calculé %, C 80,57; H 7,56; N 5,53; trouvé % C 80,47; H 7,83; N 5,72).

Le nitrile (IV) a été alcoylé dans les conditions identiques à celles décrites pour l'ester (II) [(1), (2)] : par traitements au triphénylméthylsodium puis au bromure d'allyle. L'alcoylation n'étant pas totale nous avons réussi à éliminer le nitrile (IV) de départ au moyen de quatre alcoylations successives. Chacune d'elles doit être précédée d'une chromatographie sur alumine qui sépare l'ensemble des nitriles des produits secondaires de la réaction. Après la dernière alcoylation, on élimine les produits secondaires comme ci-dessus puis chromatographie les nitriles sur colonne d'adsorbant

I R = -COOH
II R = -COOCH$_3$
III R = -CONH$_2$
IV R = -C≡N

IV —alcoylation→ V 100 % —+ H$_2$→ VIII

II —alcoylation→ VI 80 % + VII 20 % → IX

Ar = (méthoxy-6' naphtyl-2')

mélange d'acide silicique et de cellite. Par élution avec le cyclohexane-benzène 1 : 1 on obtient en tête, avec un rendement voisin de la théorie, le nitrile (V) : méthyl-2 allyl-2 (méthoxy-6' naphtyl-2')-3 pentane nitrile F 69-72° (microscope) ($C_{20}H_{23}ON$, calculé %, C 81,87; H 7,90; N 4,77; trouvé C %, 81,69; H 8,01; N 4,90). Des traces du nitrile (IV) sont observées en fin de la séparation chromatographique.

L'acide méthyl-2 allyl-2 (méthoxy-6' naphtyl-2')-3 pentanoïque (VII) dont l'un de nous a précédemment démontré la configuration [(1), (3), (4)] est hydrogéné par le nickel de Raney en acide propylé correspondant [(1), (2)] qu'on traite par le chlorure d'oxalyle puis par l'ammoniac pour obtenir l'amide (IX) : méthyl-2 propyl-2 (méthoxy-6' naphtyl-2')-3 pentanamide F 123-126° ($C_{20}H_{27}O_2N$ calculé %, C 76,64; H 8,68; N 4,47; trouvé %, C 76,49; H 8,74; N 4,56).

Ce dernier, par déshydratation (6), conduit au nitrile (VIII) : méthyl-2 propyl-2 (méthoxy-6' naphtyl-2')-3 pentane nitrile F 77-82° ($C_{20}H_{25}ON$; calculé %, C 81,31; H 8,53; N 4,74; trouvé %, C 81,21; H 8,71; H 4,86).

Par ailleurs, l'hydrogénation du nitrile (V) en présence de platine d'Adams conduit aussi au nitrile (VIII) F 77-82°. Les deux corps ont le même point de fusion et le même spectre infrarouge. De plus, le nitrile (VIII) a été

obtenu par alcoylation du nitrile (IV) en présence d'iodure de propyle. Le nitrile (V) a donc la configuration indiquée par le schéma (V), identique à celle de l'ester (VII) obtenu en faible proportion lors de l'alcoylation de l'ester (II). La stéréochimie de l'alcoylation du nitrile (IV) est inversée par rapport à celle de l'ester correspondant (II) et ne fournit qu'un seul diastéréoisomère.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) R. GAY, *Ann. Chim.*, 1959, p. 995.
(2) R. GAY et A. HOREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 955.
(3) R. GAY, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3084.
(4) R. GAY et A. HOREAU, *Tétrahédron*, 7, 1959, p. 90-103.
(5) J. JACQUES et A. HOREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1948, p. 711.
(6) R. DELABY, G. TSATSAS et X. LUSINCHI, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 409.

(Faculté des Sciences, Nancy.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les aryloxy-3 propanals.* Note de MM. **Jean Colonge**, **Gérard Descotes** et **Robert Puthet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les aryloxy-3 propanenitriles sont transformés en aryloxy-3 propanals par l'intermédiaire des semicarbazones. La cyclodéshydratation de ces aldéhydes en α-chromènes n'a lieu qu'avec le dérivé du β-naphtol.

Pour obtenir les aryloxy-3 propanals (I), la condensation des phénols avec l'acroléine est inopérante; c'est ainsi qu'un brevet [1] mentionne un rendement de 4 % pour le dérivé du phénol ordinaire. Aussi, avons-nous choisi une autre voie pour préparer ces aldéhydes : on sait que les phénols réagissent sur l'acrylonitrile pour donner des aryloxy-3 propanenitriles (II); or, nous avons constaté que la méthode de réduction des nitriles en présence de semicarbazide, de Plieniger [2] était applicable aux nitriles (II); il se forme les semicarbazones (III) dont l'hydrolyse conduit aux aldéhydes (I).

Les rendements en semicarbazones et en aldéhydes sont donnés dans le tableau I.

Tableau I.

Propanenitriles.	Rendement en semicarbazones.	Rendement en aldéhydes.
Phénoxy-3	55	57
o-crésoxy-3	50	76
m-crésoxy-3	40	80
p-crésoxy-3	50	70
(β-naphtoxy)-3	70	..

D'autre part, en condensant le phénol ordinaire avec l'acrylonitrile, en présence de chlorure d'aluminium, il se forme, d'après un brevet [3], le (*p*-hydroxyphényl)-3 propanenitrile (IV); en soumettant ce composé aux mêmes traitements que les nitriles (II), on obtient le (*p*-hydroxyphényl)-3 propanal (V).

Les aryloxy-3 propanals (I) sont des composés assez peu stables; en particulier, le phénoxy-3 propanal se décompose en phénol et acroléine par chauffage à 160°. Soumis à l'action des acides, ils ne se cyclodéshydratent pas en α-chromènes, mais subissent une scission en phénols et acroléine. Toutefois, le nitrile (VI) dérivé du β-naphtol, hydrogéné en présence de semicarbazide, conduit à la semicarbazone attendue dont l'hydrolyse ne donne pas l'aldéhyde correspondant, mais le produit de cyclodéshydratation de celui-ci, c'est-à-dire le benzo [*f*] 2 H-chromène (VII).

$$\underset{(I)}{Ar{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO} \qquad \underset{(II)}{Ar{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}CN}$$

$$\underset{(III)}{Ar{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}N{-}NH{-}CO{-}NH_2}$$

HO—C₆H₄—CH₂—CH₂—CN (IV)   HO—C₆H₄—CH₂—CH₂—CHO (V)

O—CH₂—CH₂—CN (VI)   O (VII)

CH₂—CH₂—CN, OH (VIII)   CH₂—CH₂—CHO, OH (IX)

Ajoutons que l'action de l'acrylonitrile sur le β-naphtol, en présence de potasse, conduit, comme cela a déjà été indiqué, au (β-hydroxy α-naphtyl)-3 propanenitrile (VIII) dont l'aldéhyde correspondant est (IX) sur lequel nous examinons la possibilité d'une tautomérie anneau-chaîne.

Phénoxy-3 propanal $C_9H_{10}O_2$: Liquide, $É_{1,5}$ 93-95°; d_4^{25} 1,085; n_D^{25} 1,5238; *semicarbazone*, F 161°; *oxime*, F 141°; *dinitrophénylhydrazone*, F 146°.

(*o-crésoxy*)-3 *propanal* $C_{10}H_{12}O_2$: Liquide, $É_{1,7}$ 101°; d_4^{25} 1,059; n_D^{25} 1,5178, *semicarbazone*, F 147°; *oxime*, F 115°; *dinitrophénylhydrazone*, F 160°.

(*m-crésoxy*)-3 *propanal* $C_{10}H_{12}O_2$: Liquide, $É_{0,6}$ 92°; d_4^{25} 1,057; n_D^{25} 1,5206; *semicarbazone*, F 144°; *oxime*, F 140°; *dinitrophénylhydrazone*, F 120°.

(*p-crésoxy*)-3 *propanal* $C_{10}H_{12}O_2$: Liquide, $É_{0,6}$ 89-91°; d_4^{25} 1,057; n_D^{25} 1,5192; *semicarbazone*, F 166°; *oxime*, F 155°; *dinitrophénylhydrazone*, F 183°.

(*β-naphtoxy*)-3 *propanal* $C_{13}H_{12}O_2$: *Semicarbazone*, F 163°.

(*p-hydroxyphényl*)-3 *propanal* $C_9H_{10}O_2$: Solide, F 47°; $É_{0,6}$ 132°; *semicarbazone*, F 158°; *dinitrophénylhydrazone*, F 189°.

(*β-hydroxy α-naphtyl*)-3 *propanal* $C_{13}H_{12}O_2$: Solide, F 90°; $É_{0,6}$ 170°; *semicarbazone*, F 207°; *dinitrophénylhydrazone*, F 215°.

Benzo[*f*] 2 H-*chromène* $C_{13}H_{10}O$: Solide, F 40°; $É_2$ 145°; *picrate*, F 117°,5, litt. (4) 116-117°.

(1) W. SMITH et S. A. BALLARD, U. S. P., n° 2.500.582.
(2) H. PLIENIGER et WERTS, *Ber.*, 88, 1955, p. 1956.
(3) H. W. JOHNSON, U. S. P., n° 2.789.995.
(4) J. N. CHATTERJEA, *Indian. Chem. Soc.*, 36, 1959, p. 76-82.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique,* 1, *rue Raulin, Lyon,* 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation électrochimique de la mésophénylanthranylamine en deux étapes. Caractérisation d'un ion radicalique intermédiaire.* Note (*) de MM. **Georges Cauquis** et **Jean-Pierre Billon**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'oxydation électrochimique de la mésophénylanthranylamine I au sein de l'acétonitrile anhydre s'effectue en deux étapes. Elle donne naissance tout d'abord au radical cation II qui a été caractérisé par son spectre de résonance paramagnétique électronique et par ses réactions avec l'oxygène et avec les bases. Les résultats obtenus ont permis de confirmer un mécanisme réactionnel précédemment admis. La seconde étape d'oxydation fournit le cation VI qui réagit facilement avec l'eau pour conduire à la phénylhydroxyanthrone VII (Z = O).

L'oxydation de l'amino-9 phényl-10 anthracène ou mésophénylanthranylamine I par le permanganate de potassium acétonique ou le ferricyanure de potassium en milieu alcalin fournit le composé IV qui résulte vraisemblablement du doublement dissymétrique d'un radical mésomère intermédiaire V [([1]), ([2])]. Le processus d'oxydation proprement dit, c'est-à-dire le départ d'un électron qui devrait aboutir au radical cation II, s'accompagne donc dans ces conditions d'une réaction secondaire constituée par la perte d'un proton suivie d'une dimérisation.

L'oxydation électrochimique de l'amine I pouvait, en principe, limiter la réaction au seul départ de l'électron. Par ailleurs, en préparant ainsi le radical cation II il paraissait possible d'apporter confirmation au mécanisme qui fut admis précédemment ([2]) pour expliquer l'action des acides sur le composé IV, en présence d'oxygène. Il a, en effet, été montré ([2]) que cette action conduit au peroxyde salifié III ($Z = NH_2^+$) et ceci, selon toute vraisemblance, par l'intermédiaire du radical II issu du composé IV par une protonisation des deux fonctions azotées suivie d'une scission homolytique de la liaison centrale C—N.

Nous avons donc étudié les propriétés électrochimiques de la mésophénylanthranylamine au sein de l'acétonitrile anhydre, l'électrolyte indifférent étant du perchlorate de lithium 10^{-1} M. La courbe intensité-potentiel ([3]) d'une solution d'amine 4.10^{-3} M enregistrée à l'aide d'une électrode tournante de platine poli présente deux vagues d'oxydation dont les potentiels de demi-vague sont respectivement de + 170 et + 1020 mV par rapport à une électrode de référence constituée par le système Ag/Ag^+ 10^{-2} M ([4]). La comparaison de cette courbe intensité-potentiel avec celle d'une solution de phénothiazine de concentration identique ([4]) permet de conclure que, tout comme cette dernière, l'amine I s'oxyde en deux étapes successives correspondant chacune au départ d'un électron.

En conséquence, une oxydation menée à un potentiel contrôlé situé entre les deux précédents potentiels de demi-vague devait conduire effec-

tivement au radical cation II. Ainsi, à condition d'opérer sous atmosphère d'azote et de ne pas prolonger trop avant l'électrolyse afin d'éviter certaines réactions secondaires, on obtient une solution rouge brun stable pendant plusieurs heures.

Soumise à l'action de l'oxygène, cette solution se décolore en donnant naissance au peroxyde III ($Z = NH_2$) dont on isole, en définitive, le produit d'hydrolyse, le peroxyde cétonique III ($Z = O$). Un rendement plus satisfaisant en peroxyde III ($Z = O$) est d'ailleurs obtenu si l'oxydation électrochimique est menée sur une solution d'amine soumise à un barbotage d'oxygène. Dans ce cas, aucune coloration transitoire ne se développe au cours de l'opération.

Le spectre de résonance paramagnétique électronique du radical cation II a pu être enregistré grâce à une cellule d'électrolyse convenablement protégée par un courant d'azote et dont le compartiment anodique traverse la cavité résonnante d'un spectromètre. Ce spectre, d'une largeur totale de 22 gauss, est identique à celui ([2]) d'une solution acide du composé IV préparée en l'absence d'oxygène.

Cet ensemble de résultats confirme bien l'intervention du radical II dans l'autoxydation du composé IV en milieu acide.

Lorsqu'elle est traitée par une base appropriée telle que la diphénylguanidine, la solution rouge brun résultant de l'oxydation électrochimique de l'amine I devient jaune et donne naissance à un précipité de composé IV. Comme dans le cas de la réaction avec l'oxygène, le rendement en composé

de doublement est plus satisfaisant — pratiquement quantitatif — si l'électrolyse est effectuée en présence de la base.

Il est donc raisonnable d'admettre que la formation du composé IV résulte bien, tout au moins dans ces conditions, de la dimérisation du radical neutre V issu du radical chargé II par le départ d'un proton.

Le cation divalent VI, produit de la seconde étape d'oxydation, et résultant du départ de deux électrons, devait être obtenu par une électrolyse effectuée à un potentiel contrôlé supérieur au deuxième potentiel de demi-vague. En fait, les propriétés électrophiles de ce cation VI sont telles qu'il réagit avec les traces d'eau inévitablement présentes dans le solvant pour donner naissance à l'iminoalcool salifié VII ($Z = NH_2^+$). Après une oxydation prolongée, on isole en effet, avec un rendement satisfaisant, la phénylhydroxyanthrone VII ($Z = O$) qui provient de l'hydrolyse concomitante de la fonction imine salifiée.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) J. RIGAUDY, G. CAUQUIS et J. BARANNE-LAFONT, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1122.

(2) J. RIGAUDY, G. CAUQUIS, J. BARCELO et J. BARANNE-LAFONT, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1127. Ce Mémoire contient une brève indication des résultats faisant l'objet de la présente Note.

(3) G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING et B. TRÉMILLON, *Les réactions électrochimiques*, Masson et Cie, Paris, 1959.

(4) J.-P. BILLON, *Thèse*, *Ann. Chim.*, [13], 7, 1962, p. 183.

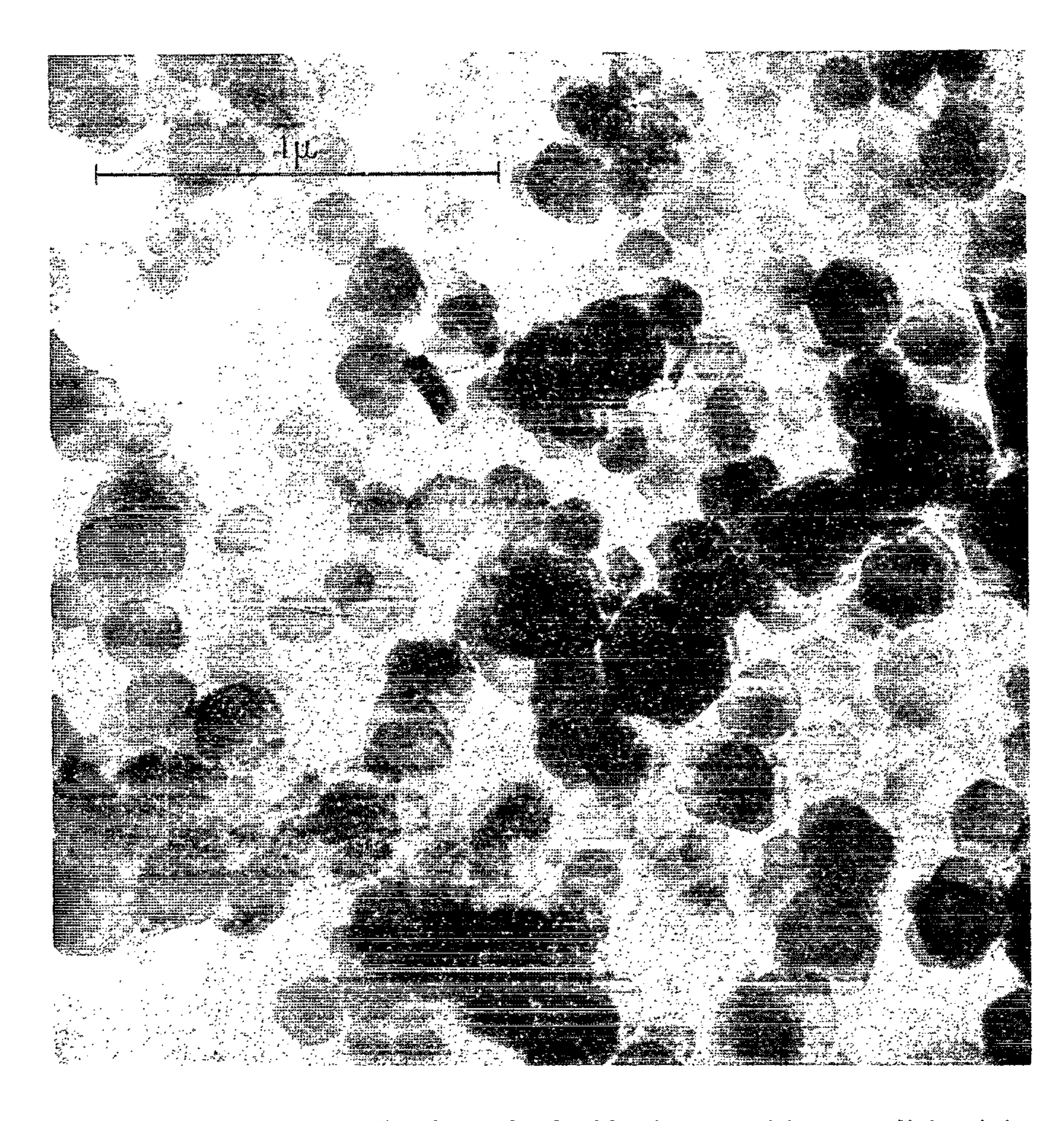
(*Laboratoire de Chimie organique* et *Laboratoire de Chimie analytique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles,*
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

MINÉRALOGIE. — *Cristallisation d'hydroxydes mixtes de magnésium et d'aluminium en milieu dialysé* (1). Note (*) de M. **Max M. Mortland** (2) et Mlle **Marie-Claire Gastuche**, présentée par M. Jean Wyart.

Les recherches récentes d'Herbillon et Gastuche [(3), (4)] ont montré que le vieillissement de gels d'alumine en milieu désionisé provoque l'extraction d'impuretés fortement retenues dans la structure du gel frais et induit l'évolution vers un stade cristallin. Le présent travail relate les résultats obtenus lorsque ce mode de maturation est appliqué au système magnésium-aluminium.

Deux solutions 0,25 M en $MgCl_2.6H_2O$ et en $AlCl_3.6H_2O$ sont mélangées dans les rapports suivants et amenées à pH 10 à l'aide de soude 4 N :

N°	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
$\left(\frac{Mg}{Mg+Al}\right)_{moles}$	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,4	0,3	0,2	0,1	0



Aspect caractéristique de l'hydroxyde double de magnésium et d'aluminium, forme I, montrant le parfait développement des particules pseudo-hexagonales.

Les précipités, placés dans des sacs de cellulose, sont purifiés par dialyse à 60 ± 1° pendant un mois. Après ce laps de temps, les produits sont séchés à l'étuve à 105° et examinés.

L'échantillon purement magnésien cristallise en une brucite très pure alors que le produit aluminique se présente sous forme d'un mélange de norstrandite, bayerite et de gibbsite.

Dans tous les échantillons mixtes apparaissent les réflexions de nouvelles espèces en mélange avec de la brucite pour l'échantillon 2, avec des quantités croissantes de bayerite pour les échantillons 5 à 9. Une faible réflexion à 12 Å se marque pour les échantillons plus riches en aluminium.

Les échantillons 3 et 4 présentent les diagrammes des minéraux purs.

En dépit de certaines ressemblances, nos produits diffèrent du minéral décrit par Feitchnecht et Gerber ([5]) comme un hydroxyde double de magnésium et d'aluminium.

1° Nos produits existent sous deux formes aux paramètres légèrement différents. La forme riche en magnésium est caractérisée par une capacité d'échange anionique.

2° Ils ne se rencontrent à l'état pur que dans une gamme assez étroite de rapports molaires : $0{,}7 < Mg/Al + Mg < 0{,}8$.

3° L'adsorption d'anion chlorure n'est observée que pour les échantillons 2 et 3. Le chlorure est aisément déplacé par le nitrate de sodium.

TABLEAU I.

Diagrammes de poudres.

Échantillon 3 (forme I).			Échantillon 4 (forme II).			Données de Feitchnecht et Gerber ([5]).		
d(kX).	Intensité.	*hkl.*	*d*(kX).	Intensité.	*hkl.*	*d*(kX).	Intensité (*).	*hkl.*
7,95	t. t. F.	001	7,63	t. F.	001	7,9	t. F.	003
3,96	t. F.	002	3,80	F.	002	4,05	t. F.	006
2,61	F.	–	2,58	m. F.	–	2,69	t. F.	101-102
–	–	–	2,525	f.	003	2,42	F.	105
2,37	m.	–	2,34	m. f.	–	2,04	m.	108
2,03	m. f.	–	1,983	f.	–	1,56	F.	110
–	–	–	1,890	t. t. f.	004	1,53	F.	113
1,530	m. F.	–	1,519	m. F.	–	1,46	f.	116
1,502	m. F.	–	1,489	m. F.	–	1,345	f.	202
1,426	f.	–	1,409	f.	–	1,297	f.	205
–	–	–	1,305	f. halo	–	–	–	–
1,317	t. f. halo	006	1,263	f. halo	006	–	–	–
1,280	t. f. halo	–	–	–	–	–	–	–
1,0017	t. t. f.	–	0,9948	t. t. f. halo	–	–	–	–
0,984	t. t. f.	–	0,9738	t. t. f. halo	–	–	–	–

(*) Intensité estimée d'après le diagramme publié par ces auteurs.

4° L'aspect caractéristique des diagrammes de rayons X et la morphologie (*fig.* 1) suggèrent l'existence d'une structure feuilletée, vraisemblablement constituée de trois couches de radicaux hydroxyles ou atomes

d'oxygène, superposées en structure compacte (« close packing »). La première des réflexions observées correspondrait donc à la distance basale 001. Une structure analogue a été décrite pour le système nickel-aluminium par J. Longuet-Escard (6).

Il semble que les possibilités de substitution Al-Mg soient responsables de l'existence des deux formes I et II (tableau I). Le passage de l'une à l'autre serait entraîné par un remplissage différent des positions octaédriques.

En tenant compte de leurs caractéristiques morphologiques et structurales, les hydroxydes doubles pourraient facilement être confondus avec un kaolin désordonné dans les produits d'altération des minéraux primaires.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) Recherche subventionnée par l'IBERSOM, 3, rue Montoyer, Bruxelles, Belgique.

(2) Chercheur Fulbright en 1962 à l'Université de Louvain, Professeur de Sciences du Sol à l'Université d'État de Michigan, East Lansing Michigan, U. S. A.

(3) A. HERBILLON et M. C. GASTUCHE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1105.

(4) M. C. GASTUCHE et A. HERBILLON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7, 1962, p. 1404-1411.

(5) W. FEITCHNECHT et M. GERBER, *Helv. Chem. Acta*, 25, n° 1, 1942, p. 131-137.

(6) J. LONGUET-ESCARD, *Mém. Serv. Chim. de l'État*, 36, n° 2, 1951, p. 187-193.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Institut Agronomique, Héverlé-Louvain.*)

GÉOLOGIE. — *Évolution orogénique et types de métamorphisme.* Note de M. **Michel Fonteilles**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans les chaînes relativement peu érodées, le type de métamorphisme est déterminé par le faciès minéralogique des roches avant leur enfouissement, la profondeur à laquelle a été portée une surface d'altitude initiale donnée, et le temps pendant lequel la boucle de sial a existé. L'attention est attirée sur le rôle des chaleurs latentes de transformation des roches.

D'après le schéma proposé par F. A. Vening-Meinesz (1), l'évolution géosynclinale commence par le lent enfoncement d'une « boucle » de sial. Lorsque la boucle atteint une certaine profondeur, le mouvement s'accélère, la boucle devient plus profonde et plus étroite, ce qui conduit à des plissements intenses éventuellement accompagnés de charriage (paroxysme orogénique). A cette phase, succède une période de relaxation des contraintes et l'histoire de la chaîne s'achève par un réajustement isostasique. Il arrive également que la relaxation intervienne avant que le mouvement ne s'accélère, ce qui conduit à des plissements moins violents.

A quels stades de cette évolution les divers aspects du métamorphisme se sont-ils développés ?

Il est vraisemblable qu'à un certain moment les roches métamorphiques ont atteint un état dans lequel les associations minéralogiques étaient proches de l'équilibre chimique local sous un certain ensemble de conditions physiques [(2), (3)].

A. *Dans les parties élevées des édifices tectoniques*, ramenées assez brutalement, lors du réajustement isostasique, des profondeurs au voisinage de la surface, la température a décru assez rapidement et il s'est produit une sorte de trempe, la décroissance trop rapide de la température ne permettant pas aux associations minérales d'atteindre l'équilibre. Cette phase de l'évolution orogénique correspond ainsi au développement de minéraux hystérogènes (minéraux de dégénescence), généralement assez peu abondants. La dernière grande phase de recristallisation a donc dû correspondre, dans ces parties élevées, à la dernière phase relativement calme de l'évolution orogénique, c'est-à-dire à la phase de relaxation des contraintes qui a suivi le paroxysme orogénique.

Si cette hypothèse est exacte, la dernière grande phase de recristallisation est postérieure aux déformations plastiques les plus importantes et elle s'est produite sous un état des contraintes à peu près isotrope. C'est ce que tendent à prouver des observations de deux ordres :

1° Les granites, domaines partiellement ou totalement fondus, donc à rigidité très faible, peuvent se développer dans la catazone, en équilibre avec leur cadre [(3), (4)].

2° Souvent, les minéraux des roches métamorphiques ne sont pas déformés, même quand la roche elle-même présente des traces évidentes de déformation, et leur orientation paraît mimétique de structures plus anciennes apparues au cours des déformations antérieures de la roche ([4]).

Dans cette hypothèse, la pression sous laquelle se sont développées les associations minérales voisines de l'équilibre (minéraux protérogènes et hystérogènes exclus) ne dépendait que de la charge des terrains plissés susjacents.

Par l'étude de ces mêmes associations minérales, A. Miyashiro ([5]) a montré qu'il existait plusieurs types de métamorphisme dans lesquels les mêmes températures étaient réalisées sous des pressions différentes. Différents types peuvent se rencontrer en différents domaines d'une même chaîne, et l'on doit supposer que les surfaces isothermes étaient souvent obliques par rapport aux surfaces isobares.

Pour expliquer cette obliquité, on peut supposer quelques hypothèses.

Une même température était réalisée à une plus grande profondeur là où l'enfouissement avait été plus important. On peut donc supposer que les surfaces, isothermes ont été entraînées au cours du mouvement d'enfouissement des terrains. D'après A. Miyashiro, les différents types (andalousite-sillimanite, disthène-sillimanite et jadéite-glaucophane par ordre de pressions croissantes) correspondraient ainsi à un enfouissement des terrains à des profondeurs différentes. Dans la perspective de la théorie de F. A. Vening-Meinesz, on peut penser que la relaxation s'est produite à un stade différent de l'évolution orogénique dans les chaînes caractérisées par des types différents.

Si l'on suppose provisoirement les phénomènes de convection impossibles, on peut admettre que le champ des températures dans l'intérieur de la terre tend par conduction vers un état stationnaire entièrement déterminé par les propriétés de la surface du point de vue des échanges de chaleur avec l'extérieur, par la répartition des sources internes de chaleur et par la conductivité thermique en chaque point en fonction de la température. A ces divers points de vue, une boucle de sial ne diffère pas essentiellement d'un continent. On peut donc prévoir une évolution du champ des températures conduisant à un état final analogue, c'est-à-dire une montée générale des surfaces isothermes après le paroxysme orogénique.

La vitesse de montée des surfaces isothermes dans la boucle est d'autant plus grande que la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer une masse donnée de roche d'une température t_0 à une température $t > t_0$ est plus faible. Or, pour une même composition chimique, cette quantité de chaleur dépend essentiellement de la nature des phases associées, en d'autres termes, du faciès minéralogique de la roche. Si ce faciès est un faciès de haute température, il s'agit d'un simple réchauffement, et cette quantité de chaleur est relativement faible (éventuellement elle peut être nulle ou même négative s'il y a rétromorphose). Si ce faciès est un faciès

de basse température, elle peut être très importante, car il faut tenir compte des réactions entre phases et des changements de phases. A la chaleur nécessaire au réchauffement des terrains, viennent alors s'ajouter les chaleurs latentes de transformation. Les quantités de chaleur mises en jeu, et par suite les vitesses de montée des surfaces isothermes, sont donc éventuellement très différentes. La palingénèse des domaines granitisés apparaît dans cette perspective comme un processus normal.

Dans les chaînes de type japonais, l'enfouissement était moins rapide là où existait une croûte continentale déjà métamorphique (partie interne des arcs orogéniques du Japon) (1). Cet enfouissement moins rapide a dû provoquer une moindre dépression des isogéothermes. Les facteurs faciès initial et profondeur d'enfouissement jouaient donc dans le même sens, d'où une différenciation très accentuée du type de métamorphisme entre la zone interne et la zone externe de ces chaînes.

B. *Dans les parties profondes des édifices tectoniques*, (*racines*), où la température reste élevés même après le réajustement isostasique, le phénomène de trempe n'intervient pas, et le métamorphisme évolue vers un type de moindre pression. En particulier, le type à jadéite-glaucophane (haute pression) est détruit. Cependant, si l'échauffement est très important, son influence avant la décompression peut provoquer la formation d'éclogites. Les zones à éclogites, dans des terrains appartenant dans leur ensemble au faciès amphibolite, représenteraient les seuls témoins de zones à jadéite-glaucophane antérieures. Les éclogites restent relativement stables au cours de l'évolution ultérieure vers de moindres pressions, et se retrouvent en lentilles au sein de roches métamorphiques de divers types. Ceci résulte probablement de ce que leur transformation vers les amphibolites nécessite un accroissement de volume important, provoquant une augmentation locale de pression.

(1) F. A. Vening-Meinesz, *Geol. Soc. America*, Special paper 62, 1955, p. 319-330.

(2) P. Eskola, *Die metamorphen Gesteine*, dans T. F. W. Barth, C. W. Correns et P. Eskola, *Die Entstehung der Gesteine*, Julius Springer. Berlin, 1939, p. 263-407.

(3) M. Fonteilles, *J. Fac. Sc. Univ. Tokyo*, Sec. II, 14, part. 1, 1962, p. 152-227.

(4) G. Guitard, E. Raguin et G. Sabatier, *Intern. Geol. Congress*, 21, part. XIV, Copenhague, 1960, p. 207-215.

(5) A. Miyashiro, *J. Petrology*, 2, part. 3, 1961, p. 227-311.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières.*)

GÉOLOGIE. — *Existence du Sénonien dans l'île d'Ibiza (Baléares, Espagne)*
Note de MM. **Yves Rangheard**, **Jacques Sigal** et **Michel Durand Delga**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Sud-Ouest de l'île d'Ibiza comporte un ensemble de collines dans lesquelles affleurent des *calcaires ivoirins*, ainsi appelés à cause de leur teinte très claire, gris jaune à blanche, et de leur cassure semblable à celle de l'ivoire : ils sont mal lités, durs, compacts et à grain très fin. Ils affleurent bien sur l'Atalaya de San José, la Sierra de San José et à Llentrisca.

Dans les calcaires ivoirins de la falaise de Llentrisca, H. Nolan (1) a recueilli un Échinoderme cénomanien, *Heterodiadema libycum* Cotteau. Selon P. Fallot (2), la série crétacée de l'île d'Ibiza se terminerait par ces couches cénomaniennes. E. Th. N. Spiker (3) et U. Haanstra (4) signalent avoir trouvé dans les calcaires ivoirins l'association suivante, peu significative : « *Textularia*, *Rotalia*, *Globigerina*, *Lagena*, *Nodosaria* et *Calpionella* ».

Rappelons aussi que, dans tout l'archipel baléare, le Turonien et le Sénonien demeuraient inconnus (5), sauf mention par G. Colom et B. Escandell (6) de calcaires à Rosalines du « Cénomano-Turonien » à Majorque et à Ibiza. G. Colom (*in litt.*) vient de nous préciser que, si de tels calcaires du Cénomano-Turonien ont bien été trouvés par lui à Majorque, le plus souvent dans les galets de formations du Nummulitique (7), en ce qui concerne Ibiza, il s'agit seulement d'une déduction logique, qu'aucun fait précis n'appuyait jusqu'à maintenant : les observations, rapportées ci-après, que nous avons pu faire dans cette dernière île, confirment remarquablement l'intuition de notre confrère.

Au cours d'une campagne géologique en 1962, nous avons relevé (Y. R.) une coupe des calcaires ivoirins d'Ibiza, au Nord-Ouest de l'Atalaya de San José, depuis le point déterminé par les coordonnées : $x = 1029{,}70$; $y = 491{,}55$, à l'altitude 390 m, jusqu'au sommet de la colline culminant à 475 m.

Ces calcaires reposent au pied nord-ouest de la colline sur des marnes grumeleuses jaunes, gris verdâtre et des microconglomérats, attribués jusqu'à maintenant au Miocène [(3) (4)] mais qui nous ont montré des *Pithonella* du Crétacé supérieur (échantillons SJ 1 et SJ 2). Sur le flanc nord et nord-est de la colline, les calcaires ivoirins surmontent des calcaires gréseux et des marnes jaunâtres renfermant des Ammonites pyriteuses de l'Hauterivien supérieur et du Barrémien.

Dans la coupe décrite ici, des échantillons ont été prélevés tous les 2 à 3 m à la partie inférieure, et tous les 5 m au-dessus de l'échantillon SJ 14. Des lames minces ont révélé les microorganismes consignés pour l'essentiel dans le tableau I.

TABLEAU I.

	SJ																						
	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	25.
« *Lagena* » *sphærica* Kaufmann	+	+			+			+			+												
Pithonella ovalis (Kaufmann)	+	+	gr.	+	+	+	+	+	gr.	+	+	+		+	+	gr.	+					+	+
Pithonella trejoi Bonet		+			cf.					?					+								
Nannoconus sp.		+	+			+	+	+				+		+	+		+	+		+	+		
« *Rotalina* » *cayeuxi* De Lapparent		+								+												+	
Globigerina sp.		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Rugoglobigerina sp.				+	+			+	+		+			+				+	+	+			
Gümbelina sp.		+		+	+			+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
Globotruncana marginata (Reuss)	+																						
Gl. convexa Sandidge	+										cf.	cf.											
Gl. gr. *lapparenti* Brotzen	+						+												+	+	+	+	+
Gl. gr. *elevata* (Brotzen)	+																						
Gl. globigerinoides Brotzen		+																					
Gl. coronata Bolli		+																+					
Gl. linnei (d'Orb.)		+		+				+	+		+		+					+		+	+	+	
Gl. tricarinata (Quereau)							+																
Gl. stuartiformis Dalbiez													+										
Gl. arca (Cushman)														gr.	+				+	+			
Gl. pendens. Vogler																		+					
Globotruncana sp.			+		+	+				+			+	+		+	+	+	+			+	+
Ostracodes				+						+								+		+			
Débris d'Inocérames		+				+				+					+			+				+	

Dès les premiers échantillons examinés (J. S.), à la base de la coupe, l'association des Foraminifères, des Rosalines en particulier, est homogène et elle peut être datée à coup sûr du Sénonien. En conservant la prudence d'usage lorsqu'on opère en lame mince, on peut cependant avancer que la présence de formes telles que *Globotruncana* gr. *elevata* (Brotzen), puis *G. stuartiformis* Dalbiez, l'abondance des « grandes » Rosalines plates, des Rosalines à loges globuleuses et de *G. convexa* Sandidge, plaident pour du Campanien, plutôt que pour du Sénonien inférieur; s'il en est ainsi, l'absence de « grandes » Rosalines à une carène est normale. D'autre part, l'apparition, plus haut, de formes rapportées au « groupe *arca* », surtout à *G. arca* (Cush.), et de *G. pendens* Vogler, suggère à son tour qu'on est monté de manière sensible dans ce Campanien; il est possible même qu'on atteigne le Maestrichtien, mais ceci n'est pas démontré.

L'étude des petites formes (M. D. D.) observées dans les calcaires ivoirins (« *Lagena* », *Pithonella*, « *Stomiosphæra* ») ne montre aucune évolution perceptible dans leur répartition : mentionnons seulement la fréquence de « *Lagena* » *sphærica* Kauf. dans SJ 3, de *Pithonella ovalis* (Kauf.) dans SJ 13 et SJ 24, la constante rareté de *P. trejoi* Bonet. La présence de *Nannoconus*, spécifiquement indéterminés, mérite d'être soulignée, encore que ces formes soient rares, sauf dans SJ 10.

Conclusion. — L'étude de cette coupe nous a permis de constater, dans les calcaires dits « ivoirins » du Sud-Ouest d'Ibiza, la présence du Sénonien supérieur, qui était jusqu'à maintenant inconnu dans tout l'archipel baléare; sous un tel faciès de calcaires compacts à grain fin, le Sénonien n'avait pas encore été observé dans l'ensemble de la chaîne alpine du Sud de l'Espagne. On peut donc conclure qu'au Sénonien supérieur au moins, une partie notable du domaine baléare était recouverte par la mer.

(1) H. Nolan, *Comptes rendus*, 117, 1895, p. 821.

(2) P. Fallot, *Étude géologique de la Sierra de Majorque* (*Thèse*, Paris et Liège, 1922).

(3) E. Th. N. Spiker, *Geologie von West-Ibiza* (*Balearen*) (*Thèse*, Utrecht, 1935).

(4) U. Haanstra, *Geologie von Ost-Ibiza* (*Balearen*) (*Thèse*, Utrecht, 1935).

(5) P. Fallot, *El sistema cretaceo en las cordilleras béticas*, C. S. I. C., Publ. Inst. « Lucas Mallada », 1943.

(6) G. Colom et B. Escandell, *Livre mém. Prof. Paul Fallot*, 1, 1960 (impr. 1962), p. 125-136.

(7) J. M. Oliveros, B. Escandell et G. Colom, *Mem. Inst. geol. y min. España* 61, 1960.

GÉOLOGIE. — *Observations sur la série métamorphique de la presqu'île de Ceuta (Rif septentrional, Maroc).* Note de M. **Jacques Kornprobst**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En 1937, P. Fallot distinguait, dans le Nord Ouest du Rif marocain, trois zones géologiques concentriques à concavité tournée vers le Nord-Est [1] : 1° une zone paléozoïque littorale; 2° une zone jurassique de hautes montagnes calcaires; 3° une zone de flysch.

Les soubassements de la première auréole sont constitués par des terrains métamorphiques, micaschistes et gneiss. Récemment étudiées par Y. Milliard [2] dans le massif des Beni-Bousera et au Cabo Negro, ces formations cristallophylliennes affleurent encore plus au Nord, où elles constituent la presqu'île de Ceuta.

La structure de cette presqu'île peut être représentée par la coupe ci-jointe (*figure*). D'Est en Ouest on distingue :

a. les gneiss du Monte Hacho;

b. une masse de serpentine;

c. le complexe métamorphique de Ceuta;

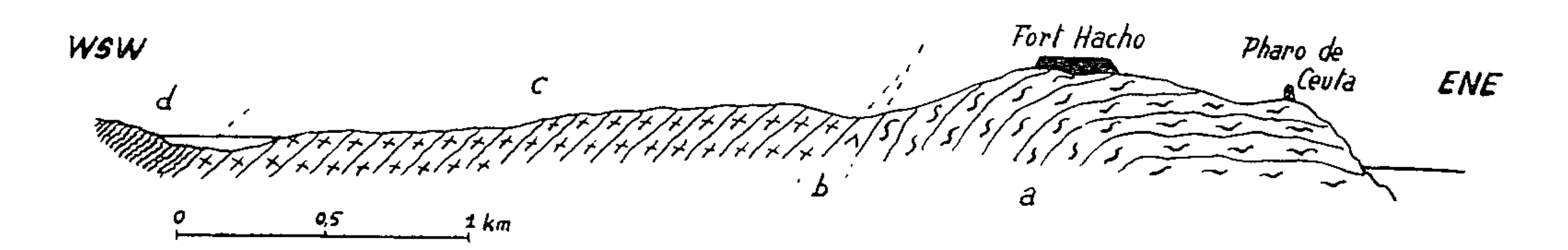
d. des micaschistes gris jaunâtres.

1. *Les gneiss du Monte Hacho.* — A peu près horizontaux à la hauteur du « Pharo de Ceuta », ils plongent ensuite en demi-coupole, les pendages étant d'environ 45° Nord-Ouest au Nord et 45° Sud-Ouest au Sud. De teinte généralement claire, ils constituent une formation relativement homogène dans laquelle la schistosité cristallophyllienne est soulignée, à l'échelle macroscopique, par des alignements d'yeux ou de flammes feldspathiques. Ils contiennent de gros phénoblastes d'albite disséminés dans un fond constitué par de petits grains de quartz engrenés et de rares cristaux de plagioclase acide (oligoclase-andésine). On y distingue encore biotite muscovite et cordiérite, et, accessoirement, sillimanite, grenat, tourmaline, apatite, zircon, dumortiérite et minéraux opaques.

Les micas sont généralement peu abondants. Quant à la biotite, il convient d'en distinguer deux sortes : certaines paillettes sont verdâtres et en partie remplacées par de la chlorite (pennine ?); d'autres cristaux sont brun rouge en lumière non analysée et paraissent parfaitement frais. La muscovite se présente en petites lamelles, associées en sphérolites. La cordiérite, très altérée, peut s'observer dans les niveaux supérieurs de la série; des paillettes de muscovite pseudomorphosent la bordure des cristaux et se développent à partir des fractures du minéral; des lamelles de biotite, brun rouge, sont souvent disséminées dans cette cordiérite; les micas gagnent sur la cordiérite au fur et à mesure qu'on descend dans la série des gneiss du Monte Hacho : on arrive à de grosses masses micacées,

plus ou moins ovoïdes, généralement plus riches en muscovite qu'en biotite.

2. *Le complexe métamorphique de Ceuta.* — Il repose sur la série des gneiss du Monte Hacho, par l'intermédiaire du niveau de serpentine. Plongeant en moyenne de 45° vers le Nord-Ouest, il est moins homogène que la série sous-jacente. Directement au-dessus de la serpentine, on trouve une roche pétrographiquement assez proche des gneiss qui viennent d'être décrits. On peut cependant y noter : 1° une plus grande richesse en grenats; 2° l'apparition de cristaux de prehnite, groupés en rosettes; et 3° des quantités importantes de cordiérite, légèrement chargée en micas à la base de la série, à peu près intacte un peu plus haut bien que largement altérée en « pinite ».



De là jusqu'au sommet de cette formation, on observe un appauvrissement progressif en albite et en cordiérite, minéraux qui finissent par disparaître totalement. On arrive à des micaschistes légèrement feldspathiques (andésine), bien lités, dans lesquels la biotite, en cristaux brun rouge, est généralement associée à de la muscovite et à des chlorites.

Des « pegmatites » quartzo-feldspathiques (albite, feldspath potassique et andésine) à muscovite, grenat, tourmaline et sillimanite constituent souvent des amandes concordantes au sein des gneiss; elles peuvent également recouper obliquement la stratification de la série cristallophyllienne.

Deux intercalations, présentant des caractères pétrographiques particuliers, ont pu être relevées dans cette série :

— un quartzite légèrement feldspathique (labrador) à pyroxène (diopside probablement), assez riche en calcite (2 m);

— un banc de marbre à diopside, chondrodite et grenat (20 cm).

3. *Les micaschistes gris-jaunâtres.* — Ils affleurent dans les douves du fort de Ceuta, avec un pendage de 40° Ouest-Nord-Ouest environ. Très finement lités, ils sont essentiellement constitués de cristaux ténus de quartz, biotite et muscovite. Ils ne semblent pas contenir de feldspath. Les micas sont parfaitement orientés et s'éteignent presque simultanément, dans un domaine angulaire de quelques degrés. Le contact de ces micaschistes avec le complexe métamorphique de Ceuta est masqué par le mur de soutènement de la route de corniche.

4. *La serpentine.* — Elle constitue la partie orientale de la falaise de la « Cala del Sarchal ». Elle est assez nettement orientée et plonge dans la même direction que les gneiss de Ceuta, immédiatement sus-jacents.

Pour 80 % environ constituée de minéraux serpentineux, elle contient aussi des proportions appréciables de péridot (forstérite/chrysolite), de gros prismes de pyroxène orthorhombique (enstatite/bronzite) et du spinelle (hercynite manganésifère) plus ou moins complètement transformé en magnétite. Le prolongement des directions de clivage des pyroxènes dans la masse de la serpentine, l'extinction simultanée de grains de péridot voisins, qui, par ailleurs, présentent des teintes de polarisation identiques, montrent que la roche résulte de l'évolution d'une péridotite par accentuation d'une structure maillée.

La roche ultrabasique paraît transformer légèrement les gneiss immédiatement sus-jacents du complexe métamorphique de Ceuta ; on observe en effet une prolifération de baguettes opaques (graphite ?) dans la roche cristallophyllienne, jusqu'à environ 2 m au-dessus de la limite des deux formations fait déjà signalé par Y. Milliard ([2]) dans le massif des Beni-Bousera ; de plus, au contact, se développent de grands prismes d'épidote, et les feldspaths sont très altérés. Le contact inférieur est au contraire marqué par une zone broyée de plus de 50 m de puissance, mylonite dont la composition minéralogique est celle des gneiss du Monte Hacho.

En résumé : La serpentine paraît constituer la base tectonique du complexe métamorphique de Ceuta qui reposerait donc sur la série cristallophyllienne sous-jacente par l'intermédiaire d'un contact anormal.

— Ce contact tectonique semble ne correspondre qu'à un simple écaillage. Les deux « unités », de Ceuta et du Monte Hacho, ont en effet une parenté indiscutable, montrant, globalement et d'Est en Ouest, une intensité décroissante de métamorphisme.

— Par ailleurs, il semble qu'on assiste dans toute cette série métamorphique, à la transformation graduelle, mais d'autant plus complète qu'on descend dans la série, de cristaux de cordiérite en un mélange de muscovite et de biotite, pseudomorphose pouvant être imputée à l'action d'un métamorphisme sur une série gneissique préexistante. Ce « second » métamorphisme serait antérieur à la tectonique, vraisemblablement oligo-miocène ([1]), responsable du contact anormal relevé sous la serpentine : les micas néoformés sont en effet ployés et brisés dans la mylonite. Il est tentant de mettre en relation cette « rétromorphose » et la présence, à quelques centaines de mètres plus à l'Ouest, de séries schisteuses plus ou moins violacées, attribuées au Permo-Werfénien ([3]), dont le caractère épimétamorphique résulterait de phénomènes d'âge « alpin » ([4]).

([1]) P. FALLOT, *Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 40, 1937.
([2]) Y. MILLIARD, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, 18, n° 147, 1959, p. 125-160.
([3]) M. DURAND-DELGA et A. FAURE-MURET, Communications orales.
([4]) Mlle A. Faure-Muret m'a autorisé à utiliser dans cette Note des résultats géochronologiques récents, non encore publiés, qui lui sont dus.

(Laboratoire de Pétrographie de la Sorbonne.)

GÉOLOGIE. — *Sur la stratigraphie des séries précambriennes du Tazat (Hoggar oriental-Sahara central).* Note de M. **Jacques Blaise**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Reconstitution d'une succession stratigraphique dans les formations précambriennes d'un secteur du Hoggar oriental.

Dans la région du Tazat [1], des levés de terrain au 1/50 000e ont permis d'analyser une succession stratigraphique continue, intéressant environ 10 000 m de formations précambriennes. A partir de cette analyse, se dégagent les faits essentiels de la géologie de ce secteur et des compléments sont apportés à la connaissance du Précambrien du Hoggar oriental.

Les séries du Tazat, plissées et métamorphiques, constituent une chaîne méridienne longue de 50 km et large de 20 km, limitée, à l'Est, au Sud et à l'Ouest, par de grandes plaines où affleurent des granites post-tectoniques; au Nord, cette chaîne est recouverte par les « grès inférieurs » du Tasili-n-Ajjer, d'âge cambro-silurien, et par les formations volcaniques récentes de l'Adrar-n-Ajjer.

La succession stratigraphique décrite ci-dessous de haut en bas, s'observe de part et d'autre d'un axe synclinal orienté Ouest-Sud-Ouest-Est-Nord-Est, principal élément structural de la chaîne.

1. *Série des grès rouges d'Adjlil-oua-Haggaren.* — Elle constitue un affleurement tabulaire très réduit, épais d'environ 20 m. Elle repose en discordance angulaire sur la série antérieure. Elle est rapportée actuellement de façon hypothétique au Précambrien parce qu'elle s'est déposée au cœur du synclinal du Tazat; de ce fait, elle s'inscrit très bien dans le cadre de l'évolution structurale de cette région au Précambrien.

2. *Série des brèches rouges d'Adjlil.* — C'est un ensemble, mal stratifié, de brèches et de grès ferrugineux et de calcaires bréchiques, épais d'environ 250 m. Cette série remplit des sillons au cœur de la structure synclinale. Des discordances cartographiques marquent localement ses contacts avec la série antérieure; ailleurs, ceux-ci sont souvent faillés.

3. *Série du petit conglomérat de Oua-n-Adjar.* — Elle est épaisse de 1500 m. Elle comprend, de haut en bas, les termes lithologiques suivants :

— des micaschistes et des quartzites, avec quelques bancs d'amphibolites, de cipolins et de conglomérats;

— des amphibolites;

— des quartzites et des amphibolites;

— un banc de conglomérat, épais seulement de quelques mètres, à galets de quartz et de feldspath, transgressif sur la série antérieure.

4. *Série du grand conglomérat de Tadjentourt.* — Son épaisseur peut atteindre 2 000 m. Elle comprend, de haut en bas :

— des micaschistes calcifères;

— des cipolins;

— des quartzites micacés en plaquettes avec quelques bancs d'amphibolites; ces quartzites deviennent de plus en plus grossiers vers le bas;

— des conglomérats à galets de quartz, formant une série épaisse de 500 m; la dimension des galets s'accroît vers la base de la série et peut atteindre plusieurs dizaines de décimètres; ces conglomérats sont transgressifs sur la série antérieure.

5. *Série des quartzites d'Aouir (flanc Nord du synclinal du Tazat) et Série des quartzites d'I-n-Toun (flanc Sud du synclinal du Tazat).* — Au sommet de ces séries, les quartzites micacés dominent, alternant avec des bancs de micaschistes et quelques amphibolites. Plus bas, les micaschistes et les gneiss sont plus abondants que les quartzites; mais, à partir de ce niveau, les successions lithologiques ainsi que les épaisseurs des formations ne sont plus exactement les mêmes au Nord et au Sud. On ne peut donc paralléliser les limites inférieures attribuées aux deux séries de quartzites. Celle des « Quartzites d'Aouir » a été placée à la base d'une épaisse formation de leptynites, la série ayant environ 300 m d'épaisseur. On peut situer la base des « Quartzites d'I-n-Toun » au niveau de quartzites très grossiers, l'épaisseur totale de la série n'excédant pas 1200 m.

6. *Série des gneiss d'Ar'er Soula (au Nord) et Série des gneiss d'Irekaden (au Sud).* — Les « Gneiss d'Ar'er Soula » constituent, sous les « Quartzites d'Aouir », un ensemble épais et lithologiquement mal différencié, composé de gneiss leucocrates, le plus souvent œillés, avec des bancs de leptynites, de gneiss mésocrates et d'amphibolites; on ne connaît pas la base de cette série, ni son épaisseur; sous sa limite supérieure, on a pu seulement suivre son développement vers le bas sur 3 000 à 4 000 m d'épaisseur. Les « Gneiss d'Irekaden » constituent, sous les « Quartzites d'I-n-Toun », un affleurement plus réduit, limité par celui des granites post-tectoniques; ils sont fortement granitisés; ils ne sont développés, au-dessus du toit des granites, que sur environ 500 m d'épaisseur. Il n'est pas certain que les deux séries de gneiss soient stratigraphiquement équivalentes.

Les données sur le métamorphisme des Séries du Tazat sont les suivantes. Les deux séries supérieures, dites des « Grès rouges » et des « Brèches rouges », ne sont pas sensiblement métamorphiques. Les autres séries ont été soumises à un métamorphisme complexe, de caractère mésozonal, dont l'intensité décroît de bas en haut; la granitisation est localement très importante.

Le levé de la carte géologique fait ressortir l'unité structurale de cet ensemble. Celui-ci a été plissé et fracturé au cours de phases tectoniques successives durant lesquelles la part de la fracturation est devenue progressivement plus importante que celle du plissement. Une coupure stratigraphique importante apparaît à la base de la « Série des brèches rouges » : celle-ci est postérieure aux phases majeures de la tectonique et du métamorphisme. Plus bas, il est possible que les coupures introduites dans la stratigraphie, en particulier au niveau des assises les plus détritiques, correspondent à des mouvements orogéniques plus ou moins importants;

mais l'intensité du métamorphisme et des plissements ultérieurs permet difficilement de les mettre en évidence. Ces coupures séparent, au moins, des cycles sédimentaires distincts.

A 20 km à l'Ouest de l'Adrar Tazat, dans la chaîne méridienne de l'Adrar Imer'ra, des fragments de séries stratigraphiques comparables à celles du Tazat ont été reconnus à partir d'éléments lithologiques semblables. Des affleurements plus réduits et une tectonique plus complexe n'ont pas permis, cependant, une analyse stratigraphique aussi poussée qu'au Tazat. Les séries de l'Adrar Imer'ra sont en contact à l'Ouest, le long d'un grand accident méridien, avec une chaîne de gneiss plus anciens.

Les séries du Tazat et de l'Imer'ra constituent des ensembles isolés et originaux dans le Précambrien du Hoggar oriental. En effet, leurs aires d'affleurements sont limitées par de larges zones de granites, au-delà desquelles il est difficile de trouver un prolongement à leurs structures. Surtout, les éléments de stratigraphie identifiés là ne peuvent pas être parallélisés avec sûreté avec ceux que nous avons mis en évidence dans d'autres secteurs de cette région (pays de Tiririne-Erg Kilian (2) et pays de Serouenout-Temasint).

En conséquence, on ne peut pas actuellement rapporter les différentes séries du Tazat à celles qui sont caractéristiques du Précambrien saharien : Suggarien, Pharusien, éventuellement Nigritien.

En conclusion, cette étude apporte une contribution à la connaissance de la géologie dans le Hoggar oriental. Pour la première fois dans cette région, les événements de l'histoire d'un secteur précambrien orogéniquement très évolué sont situés dans le contexte d'un ensemble stratifié, analysé de façon continue sur environ 10 000 m d'épaisseur. Ceci permet de souligner quelques faits dont la portée dépasse le cadre restreint de la région étudiée, en particulier :

— l'extension limitée de l'aire de sédimentation des Séries du Tazat, aire qui tend d'ailleurs à se restreindre lors des dernières périodes de l'orogénèse;

— l'importance de plus en plus grande des conglomérats, de la base vers le sommet de la série stratigraphique;

— la décroissance régulière de l'intensité du métamorphisme et de sa complexité, de bas en haut de la série;

— la succession de mouvements orogéniques marqués localement par des discordances au sein d'un même ensemble structural.

(1) *Carte du Sahara au 1/200 000e* : Feuilles NG 32 II (Serouenout) et NG 32 III (Fort Gardel).

(2) J. BLAISE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1961, p. 184-185.

STRATIGRAPHIE. — *Intérêt stratigraphique des associations d'Algues et de grands Foraminifères dans le Crétacé inférieur du Sud-Est de la France.* Note de MM. **Jean Cuvillier** et **Philippe Dufaure**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Faisant suite à des inventaires préliminaires ([1]), c'est surtout un bilan analytique des Algues et grands Foraminifères caractérisés en microfaciès, que nous présentons, à partir de coupes de référence, couvrant l'intervalle Tithonique-Aptien supérieur : massif de Marseilleveyre jusqu'au Bédoulien ([2]); massif de la Chartreuse, dans les formations urgoniennes du Barrémien et de l'Aptien ([3]). Après avoir intégré à ces résultats ceux issus de coupes partielles ou de matériaux de référence isolés, nous proposons une zonation stratigraphique régionale à l'échelle de l'étage, qui prend appui sur des associations mixtes où il est fait mention de formes nouvelles. (Les espèces et genres nouveaux rencontrés au cours de nos travaux feront l'objet de descriptions ultérieures.)

Marseilleveyre. — *Calcaires blancs inférieurs.* — La présence de niveaux alternes ([4]) à *Heterodiceras luci* Defr. et *Natica leviathan* Pict. et Camp. autorise un âge tithonique terminal (zone à *P. transitorius* Opp.) à Berriasien (zone à *H. boissieri* Pict.). *Algues : Lithoporella* (*Thaumatoporella*) *elliotti* Emb., *Cayeuxia piæ* R.-Fr., *Cayeuxia* cf. *kurdistanensis* El., *Cayeuxia* n. sp., *Salpingoporella annulata* Car., « *Acicularia elongata* » Car., *Clypeina* aff. *catinula* Car., *Clypeina jurassica* Fav. formant de véritables lumachelles associées au niveau inférieur à Rudistes. *Foraminifères : Pseudocyclammina lituus* Yok. n. var., *Cuneolina* n. sp. (sommet), *Gaudryina* sp., *Nautiloculina oolithica* Mol., *Trochamminidæ* (n. g.).

Marnes vertes. — Ces horizons laguno-marins, avec *Natica leviathan*, *Nerinea* gr. *blancheti* Pict., auraient livré, au Nord-Est de Marseille ([5]) *Kilianella roubaudi* d'Orb., Ammonite zonale du Valanginien inférieur. *Algues :* lumachelle de *Clypeina lucasi* Emb., *Actinoporella* sp., avec *Terquemella* sp. et *Salpingoporella annulata. Foraminifères : Pseudocyclammina* n. sp.

Calcaires blancs supérieurs. — A partir des Nérinées et Rudistes [([2]), ([4])] caractérisés (*Nerinea blancheti*, *Matheronia rougonensis* Mong.) et, compte tenu de la position de ces calcaires au mur des marnes à Spatangues avec *Holcostephanus astieri* Camp., l'âge valanginien supérieur est probable. *Algues : Cayeuxia* n. sp.; *Lithocodium* sp.; *Permocalculus* sp. (fragments); *Salpingoporella annulata; Macroporella* aff. *pygmæa* Gumb.; Dasycladacées en massue (nouveau genre); *Palæodasycladus* n. sp. *Foraminifères : Pseudocyclammina lituus* Yok., *Pfenderina* (*Eorupertia*) *neocomiensis* Pf.; Orbitolinidés primitifs représentés par *Orbitolinopsis* n. sp. et *Dictyoconus* cf.

walnutensis Cars.; *Cuneolina* n. sp., *Coscinoconus* n. sp., *Spiroloculina* n. sp., *Gaudryina* sp., nombreuses Précunéolines (= *Textulariella* gr. *bareti* Park.).

Calcaires urgoniens. — L'Urgonien à Rudistes (*Requienia ammonia* Goldf. et *Toucasia carinata* Math. dans le tiers supérieur) est d'âge anté-aptien. A son toit immédiat, les calcaires à *Costidiscus reticostatus* d'Orb. assurent, en effet, le contact avec les marnes de La Bédoule à *Ancyloceras matheroni* d'Orb. *Algues :* colonies de *Marinella lugeoni* Pf. (base), débris de *Lithophyllum* sp., *Thaumatoporella* n. sp., *Solenopora urgoniana* Pf., *Lithocodium* gr. *aggregatum* El., *Salpingoporella mülhbergii* Lor., *Clypeina* n. sp., *Terquemella* n. sp., *Macroporella* n. sp., Dasycladacées (nouveau genre), *Permocalculus* cf. *inopinatus* El.; présence de niveaux lagunaires ou lacustres avec *Munieria* gr. *baconica* Deec. (tiers inférieur) et Characées (sommet). *Foraminifères :* succession d'Orbitolinidés, dont de nombreuses formes du Diois ont été étudiées en détail par Moullade ([6]) : formes en crosse déjà bien « évoluées » avec *Orbitolinopsis cuvillieri* Moul., *Iraqia barremiana* Moul., *Dictyoconus* sp., d'abord seules puis associées à des formes plus primitives : *Coskinolina sunnilandensis* Maync, *Coskinolina* n. sp.; puis formes étalées et apparition d'*Orbitolina* sp.; *Cuneolina hensoni* Dalb. (très commun), *Pfenderina* n. sp.; *Trocholina infragranulata* Roth. et *Neotrocholina friburgensis* Reich., *Pseudocyclammina* aff. *hedbergi* Maync, *Spiroloculina* sp. (espèce nouvelle), *Glomospirella* n. sp., *Glomospira* n. sp.

Chartreuse. — Les calcaires urgo-barrémiens passent, en continuité, aux calcaires urgo-aptiens à *T. carinata* avec *Matheronia gryphoides* Math. par l'intermédiaire de niveaux marneux à Orbitolines. Les cortèges prolongent ceux du Barrémien de Marseilleveyre : même présence de *Salpingoporella mülhbergii*, dont Kilian avait pressenti l'intérêt stratigraphique ([7]) : de *Macroporella* n. sp., d'Orbitolinidés, de *Cuneolina hensoni*, *Pfenderina* n. sp., *Glomospira* n. sp. On remarque cependant les « apparitions » successives de rares *Choffatella decipiens* Schl., de grands Méandropsinidés, de *Lithophyllum* sp., avec l'abondance commune d'*Orbitolina* sp.

Zonation régionale. — D'une manière générale, les couches de passage du Jurassique au Crétacé semblent caractérisées, en milieu périrécifal, par l'association *Lithoporella elliotti*, *Cayeuxia piæ*, *Cay.* n. sp., *Salpingoporella annulata*, *Actinoporella* sp., *Trochamminidæ* n. g., *Coscinoconus alpinus* et *elongatus* Leup., *Pseudocycl. lituus* n. var., et, en milieu laguno-marin, par le groupement : *Clypeina jurassica*, *Cl. inopinata*, *Clypeina lucasi*, *Actinoporella* sp., « *Acicularia elongata* » Car., *Salpingoporella annulata-Pseudocyclammina* n. sp. et *Iberina lusitanica* Egger. Nos propres remarques concernant ces niveaux de transition dans la Montagne de la Clape rejoignent les observations de P. Gidon ([8]) et P. Donze ([9]), P. Cotillon ([10]), Ph. Dufaure ([1]), J. Chevalier ([11]) relatives aux Bauges, à la Haute-Provence et au Sud-Est, en général.

La cohorte provençale ([12]) peut être étendue au Valanginien supérieur subrécifal de l'ensemble du Sud-Est. Réduite à ses éléments fondamentaux, ici rares et isolés, *Ps. lituus*, *Pf. neocomiensis*, Orbitolinidés, « Précunéolines », Dasycladacées « en massue », elle vient notamment d'être reconnue dans les calcaires de Fontanil (près Grenoble) bien datés du Valanginien supérieur ([3]). Mieux étoffé, avec l'adjonction de *Palæodasycladus* n. sp., de *Conicospirillina* gr. *basiliensis* n. sp., le cortège est retrouvé dans les « calcaires miroitants » du Causse de Pompignan qui avaient livré à Roman ([13]) *Hoplites* gr. *Frantzi* Kil., au toit des calcaires marneux à *N. thurmanni* Pict. Mais, c'est dans le massif de la Clape que l'association a été reconnue identique à celle de Marseilleveyre (butte de Fleury). Ainsi, les microfaciès ont-ils permis, en retour, d'assurer l'âge valanginien supérieur des « calcaires blancs supérieurs » de Marseilleveyre et de l'établir en de nouvelles régions.

Au stade actuel de nos travaux, l'Urgo-Barrémien se différencie, sans grande ambiguïté, du Valanginien « sous faciès comblanchien » ([5]) par de nouvelles formes d'Algues et Foraminifères — notamment *Salpingoporella mülhbergii* Lor., *Cuneolina hensoni*, *Neotrocholina friburgensis*, formes à décrire : *Dasycladaceæ* n. g., *Terquemella* n. sp., *Macroporella* n. sp., etc. —, et par l'épanouissement des Orbitolinidés.

Et nous avons vu, ci-dessus, que, dans le Barrémien terminal, débute une sous-zone étroitement rattachée à la précédente : celle de l'Urgo-Aptien. L'exemple le plus suggestif de cette lente évolution sera trouvé dans les coupes de la Clape où l'Aptien est intégralement représenté (Pech Redon, puis Ramade et Cambelongue) sous des faciès littoraux et récifaux.

(1) PH. DUFAURE, *Revue de Micropaléontologie*, 1958, p. 87-115.
(2) G. DENIZOT, *Annales du Musée d'Histoire naturelle de Marseille*, Mém. V, 1934.
(3) B. CLAVIER, *Diplôme d'Études supérieures*, Grenoble, 1948.
(4) P. MARIE et D. MONGIN, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1957, p. 401-424.
(5) W. KILIAN, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1895, p. 642-803.
(6) M. MOULLADE, *Revue de Micropaléontologie*, 1960, p. 188-198.
(7) M. HOVELACQUE et W. KILIAN, Gauthier-Villars, Paris, 1900.
(8) P. GIDON, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1948, p. 284-285.
(9) P. DONZE, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 862.
(10) P. COTILLON, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1960, p. 60-62.
(11) J. CHEVALIER, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.
(12) J. PFENDER, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1938, p. 231-242.
(13) F. ROMAN, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1900, p. 772-779.

(*Laboratoire du C. F. P.*, 114, *cours Galliéni, Bordeaux.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Températures de formation de certains granites du Massif Central français d'après l'étude de leurs enclaves d'origine étrangère.* Note (*) de M. **Jean Didier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude des faciès minéralogiques et du phénomène d'anatexie dans les enclaves d'origine étrangère de plusieurs massifs granitiques circonscrits révèle la hiérarchie des températures de formation de ces granites.

Des travaux antérieurs [1] ont montré que les granites circonscrits du Massif Central français contiennent trois principaux types d'enclaves :

— des enclaves de roches éruptives microgrenues ou à grain fin dites *enclaves microgrenues;*

— des *enclaves de cornéennes* et de schistes cristallins plus ou moins cornéifiés;

— des *enclaves surmicacées.*

L'étude des enclaves de cornéennes et des enclaves surmicacées rencontrées dans les massifs granitiques circonscrits du Mayet-de-Montagne (Allier), du Sidobre (Tarn), de l'Aigoual et du Saint-Guiral - Liron (Gard, Hérault, Lozère), ainsi que dans le massif microgranitique de Pouzol-Servant (Puy-de-Dôme), a donné les résultats suivants.

Les enclaves de cornéennes, surtout fréquentes à la périphérie des massifs, se reconnaissent facilement à de nombreux caractères : contour le plus souvent anguleux, contact net avec le granite, aspect rubané, structure granoblastique. On les identifie sans peine comme des fragments de roches quartzo-feldspathiques ou basiques des séries encaissantes.

Les enclaves surmicacées sont caractérisées par une forme lenticulaire et un aspect gneissique. Elles sont exceptionnellement riches en biotite et en minéraux alumineux (suivant les cas : andalousite, cordiérite, sillimanite, corindon, spinelle, muscovite); leur structure est grano-lépidoblastique.

L'origine des enclaves surmicacées est analogue à celle des enclaves de cornéennes, ce sont les produits de la dislocation et du métamorphisme de roches alumineuses encaissantes, schistes ou micaschistes par exemple.

On sait que la composition minéralogique des roches métamorphiques dépend, entre autres choses, de l'intensité du métamorphisme qui les a affectées. P. Eskola [2] a groupé en « Faciès minéralogiques » des roches de compositions fort différentes les unes des autres, mais dont les paragenèses font penser qu'elles ont atteint leur équilibre dans des conditions de métamorphisme voisines. De ce point de vue les enclaves étudiées appartiennent soit au « Faciès Amphibolite », soit au « Faciès Cornéenne à pyroxène », lequel dénote un métamorphisme plus intense.

Toutes les enclaves du granite du Mayet-de-Montagne appartiennent au Faciès Amphibolite.

Dans le massif du Sidobre la plupart des enclaves sont du Faciès Amphibolite, mais on peut trouver localement quelques cornéennes à quartz-

microcline-plagioclase-biotite-cordiérite, dans lesquelles la coexistence de microcline et de cordiérite indique clairement la réalisation du Faciès à pyroxène.

Dans le granite de l'Aigoual et dans le massif voisin de Saint-Guiral et Liron, les enclaves surmicacées appartiennent au Faciès Cornéenne à pyroxène, alors que les enclaves de cornéennes, plus quartzo-feldspathiques ou plus basiques que les précédentes, appartiennent au Faciès Amphibolite.

Dans le microgranite de Pouzol-Servant toutes les enclaves observées, quelles que soient leurs compositions, peuvent être classées dans le Faciès Cornéenne à pyroxène.

De prime abord il peut paraître étonnant que, à l'intérieur d'un massif donné, puissent coexister des enclaves de faciès différents. Cela s'explique facilement à la lumière des expériences de H. Winkler [(3), (4)] qui ont montré que, sous une pression de 2 000 atm, le passage du Faciès Amphibolite au Faciès Cornéenne à pyroxène a lieu à des températures variables, en rapport avec la nature des roches soumises au métamorphisme. La température de passage serait comprise entre 600 et 760°C pour diverses argiles, elle s'élèverait jusqu'à 900°C pour certaines roches basiques.

Les massifs étudiés ayant atteint des zones superficielles de l'écorce terrestre (micaschistes ou terrains sédimentaires) on peut admettre qu'ils se sont mis en place sous des pressions inférieures à 2 000 atm, dans des conditions différentes de celles des expériences de Winkler. Il serait par conséquent hasardeux de leur attribuer des températures précises.

Par contre, étant donné que ces pressions inconnues paraissent approximativement du même ordre, on peut déterminer quelle fut la hiérarchie des températures de formation.

Le granite du Mayet-de-Montagne a certainement été le plus « froid ». Il a cristallisé dans les conditions du Faciès Amphibolite. Celui du Sidobre a connu une température légèrement plus élevée, permettant l'apparition du Faciès Cornéenne à pyroxène dans les roches les plus propices à sa réalisation, mais laissant la plupart des enclaves d'origine étrangère, même passablement argileuses, dans les conditions du Faciès Amphibolite.

Les massifs de l'Aigoual et du Saint-Guiral - Liron ont été notablement plus « chauds ». Toutes les roches argileuses qu'ils ont pu englober ont atteint le Faciès Cornéenne à pyroxène, les roches quartzo-feldspathiques ou basiques demeurant seules dans le Faciès Amphibolite.

Enfin le microgranite de Pouzol-Servant est, de tous les massifs étudiés, celui qui a atteint la plus haute température puisque toutes ses enclaves ont cristallisé dans les conditions du Faciès Cornéenne à pyroxène.

D'autres observations viennent confirmer ce premier résultat, elles ont trait à la fusion anatectique de certaines enclaves. On sait que, dans les expériences de H. Winkler, la réalisation du Faciès Cornéenne à pyroxène précède de peu, pour les roches argileuses, l'apparition d'un liquide granitique, produit par une fusion sélective dite anatectique, des roches soumises

au métamorphisme. J. Wyart et G. Sabatier [5] ont confirmé l'existence de ce phénomène.

Il n'est pas question de considérer les massifs étudiés comme produits sur place, dans leur ensemble, par l'anatexie des formations encaissantes; on peut néanmoins constater que certaines enclaves englobées dans ces granites venus d'ailleurs ont subi un début d'anatexie.

Dans les massifs du Mayet-de-Montagne et du Sidobre on ne trouve pas de trace d'un tel phénomène, par contre les enclaves alumineuses des granites de l'Aigoual et du Saint-Guiral - Liron comportent, entre des lits de biotite de plagioclase basique et de minéraux alumineux, des lentilles granitoïdes formées principalement par du feldspath alcalin microperthitique et par un peu de quartz, qui proviennent vraisemblablement d'un début de fusion anatectique.

Dans le massif de Pouzol-Servant ce phénomène est beaucoup plus net; les enclaves alumineuses ont pris un aspect gneissique résultant de l'alternance des lits atteignant 1 cm d'épaisseur, les uns formés en majorité par de la biotite et des minéraux alumineux, les autres par une association de quartz et de feldspath alcalin microperthitique riche en soude.

Il est frappant de constater que ces lits clairs ont précisément la composition aplitique observée par H. Winkler dans les expériences d'anatexie peu poussée.

Cette gradation dans la fusion anatectique des enclaves alumineuses, inexistante dans les granites du Mayet-de-Montagne et du Sidobre, débutante dans l'Aigoual et le Saint-Guiral - Liron, plus poussée dans le microgranite de Pouzol-Servant, est en parfait accord avec la hiérarchie des températures proposées.

Enfin une dernière observation, sans rapport avec les enclaves, vient encore renforcer cette façon de voir. L'étude de la symétrie des feldspaths potassiques des granites montre que, conformément aux opinions modernes sur les rapports entre symétrie et température de cristallisation, le massif le plus chaud (Pouzol-Servant) contient de l'orthose, le plus froid (Mayet-de-Montagne) un microcline de triclinisme moyen, et que les massifs supposés de températures intermédiaires (Sidobre, Aigoual et Saint-Guiral - Liron) ont des feldspaths de faible triclinisme. Ces résultats seront exposés plus en détail dans un travail ultérieur préparé en collaboration avec Mme J. Mergoil, auteur des déterminations.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) J. Didier et M. Roques, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1839.

(2) P. Eskola, *Die Enstehung der Gesteine*, 1939, Springer, Berlin.

(3) H. G. F. Winkler, *Geochem. et Cosmochem. Acta*, 13, 1957, p. 42-69.

(4) H. G. F. Winkler et H. von Platen, *Geochem. et Cosmochem. Acta*, 15, 1958, p. 91-112.

(5) J. Wyart et G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 82, 1959, p. 201-210.

(Laboratoire de Géologie et Minéralogie, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.)

PÉTROGRAPHIE. — *Problèmes de chronologie des granites dans la partie occidentale du massif ancien du Haut-Atlas*. Note (*) de M. **Jean-Paul Schaer**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les filons nourriciers du complexe volcanique du Précambrien III ont traversé des granites anciens qui furent postérieurement régénérés et qui transformèrent alors ces filons ainsi que les laves et les tufs qui leur étaient superposés. A Tagadirt-n-Bour cette régénération, indubitablement postérieure au Précambrien III, semble hercynienne puisqu'elle provoqua un métamorphisme qui affecte un complexe volcano-détritique rapporté au Cambrien.

Alors que les granites de l'aile occidentale du massif ancien du Haut Atlas : Tichka, Azegour, Tagadirt-n-Bour, ont été rapportés sans difficulté à l'Hercynien, on a hésité longtemps pour préciser l'âge des granites et granodiorites qui constituent une bonne part du promontoire de l'Ouzellarh, ou partie orientale du massif ancien du Haut Atlas ([1]). Dernièrement M. F. Proust ([2]), en s'appuyant sur la chronologie établie par M. G. Choubert ([3]) dans l'Anti-Atlas, a présenté une nouvelle synthèse des formations précambriennes de cette partie du Haut Atlas : il attribue au Précambrien II la plus grande partie des granites et rattache au Précambrien III les granites roses et très leucocrates, dont l'un d'eux, le granite d'Imorshane, avait été rapporté à l'Hercynien par H. Vincienne dès 1949 ([4]).

De nouvelles études entreprises dans la partie occidentale du massif ancien du Haut Atlas, notamment dans le bassin du n-Fiss, nous ont amené à reprendre l'examen du granite de Tagadirt-n-Bour. Au cours des levés cartographiques qui nous ont été confiés jusqu'à la bordure occidentale du promontoire de l'Ouzellarh, nous avons constaté que des granitisations affectent, entre autres dans la vallée de Tkent (Hasif Imigdal), des formations volcaniques du Précambrien III. Cette découverte nous a conduit à examiner rapidement, dans ces régions, les rapports existant entre les granites et le Précambrien III (filons et laves). Nous avons ainsi reconnu, sur la bordure nord-occidentale de l'Ouzellarh et à Tagadirt-n-Bour, une suite lithologique comparable, dont les parties profondes sont formées par des granites et granodiorites qui présentent de nombreux traits communs.

Le « granite » de Tagadirt-n-Bour affleure plus largement qu'on ne le supposait jusqu'ici puisqu'il s'étend depuis le flanc oriental du jbel Takoucht au Sud-Ouest, jusque près des gorges du n-Fiss, au Nord-Est, où il avait été reconnu localement par M. J. Dresch ([5]). Il est en fait constitué d'une masse de granodiorite, lardée de très nombreux filons andésitiques et rhyolitiques. Au-dessus, un important complexe de tufs et de laves de même composition, représente certainement les manifestations effusives et pyroclastiques des filons qui traversent le granite. Plus haut encore se

place une puissante série, formée principalement de sédiments argileux riches en quartz et feldspaths détritiques (*graywackes*), mais dont la base comprend par place des horizons calcaires. Un métamorphisme sélectif a transformé certaines de ces assises : alors qu'on n'observe dans la plupart de ces schistes simplement que de la chlorite, de la séricite et un peu d'épidote, on constate en revanche dans quelques lits, souvent à proximité du granite, mais également à quelques kilomètres de celui-ci, le développement de minéraux de métamorphisme tels que : biotite, grenats, staurotide, cordiérite. Des niveaux de roches cristallines à plagioclases idiomorphes, biotites et amphiboles, semblent représenter des laves métamorphisées, dont on reconnaît encore quelques coussins (*pillow lava*), alors que d'autres assises où ont pris naissance des amphiboles pourraient être d'anciens tufs. Dans quelques niveaux carbonatés se sont développés de la wollastonite, du dipside ou du talc.

Dans la partie occidentale du promontoire de l'Ouzellarh (Hasif n-Aït Mizane ou haut Reraïa), le granite est également lardé de très nombreux filons d'andésites et de rhyolites ([2]). Les laves et tufs qui le surmontent sont représentés par des andésites, des dacites, des rhyolites, dans lesquelles on note quelques intercalations détritiques. En direction de l'Ouest, ce complexe volcanique s'étend depuis l'Adrar-n-Takjerkhort jusqu'au voisinage de la vallée du n-Fiss, près de Rikt. Au-dessus et parfois en nette discordance, vient un conglomérat, localement très puissant (Tassa-Ouirgane, Targa), dans lequel s'intercalent des niveaux de tufs et de laves basaltiques, peut-être spilitiques; puis viennent des sédiments argileux souvent riches en quartz et feldspaths détritiques, qui ne montrent pas trace de métamorphisme en dehors d'un développement très faible de la chlorite, de la séricite et d'un bourgeonnement marqué du quartz. Des trilobites appartenant au sommet du Géorgien ont été découverts dans les assises de base de ce dernier complexe détritico-volcanique.

Ainsi, dans cette partie du Haut Atlas, on peut établir le profil schématique suivant, de haut en bas :

— *graywackes* avec tufs et laves basiques } série métamorphique ou non,
— conglomérat } rapportée au Cambrien;
— calcaires et dolomies }
— laves et tufs andésitiques à rhyolitiques : Précambrien III;
— granites avec filons andésitiques et rhyolitiques : Précambrien II.

L'observation de détail montre que sur la bordure nord-occidentale de l'Ouzellarh et à Tagadirt-n-Bour, les granites pénètrent et transforment les filons rhyolitiques et andésitiques qu'ils contiennent. Les laves et surtout les tufs du Précambrien III de Tkent, ainsi que ceux du jbel Tirardine et du jbel Takoucht, sont transformés localement en roches granitiques; le métamorphisme sélectif du granite de Tagadirt-n-Bour n'a pas été reconnu à l'Est du n-Fiss.

La géométrie et les rapports des filons nourriciers des laves du Précam-

brien III avec leurs roches encaissantes montrent que ceux-ci se sont mis en place dans un matériel déjà granitique, qui avait atteint un état rigide. Ces granites sont donc précambriens II ou plus anciens par leur première manifestation, mais ils sont également et essentiellement postérieurs au Précambrien III dont ils ont transformé les filons nourriciers et granitisé une partie du complexe effusif. Cette remobilisation et réactivation partielle ont dû se placer pendant ou après la période d'activité volcanique du Précambrien III. Par le métamorphisme qui a affecté des assises que nous rapportons au Cambrien au jbel Takoucht et au jbel Tirardine, on peut conclure que l'évolution la plus récente du granite de Tagadirt-n-Bour est post-cambrienne et probablement hercynienne.

S'il se confirme que la plupart des granites du massif ancien du Haut Atlas sont l'équivalent de ceux de Tagadirt-n-Bour, il faudrait également envisager pour leurs dernières manifestations un âge hercynien et penser que le puissant complexe de laves du Précambrien III a servi d'écran aux actions de granitisation qui n'ont pas pu le traverser et marquer les formations cambriennes. On peut aussi envisager que la dernière action de régénération des granites n'ait atteint que les plus occidentaux de ceux-ci en épargnant ceux du promontoire de l'Ouzellarh ? Cette question trouvera certainement sa réponse lorsqu'on aura examiné attentivement le comportement dans le granite des filons basiques qui ont servi de voies d'accès aux laves et aux tufs du Cambrien inférieur de ces régions.

Ainsi, en s'inspirant des études faites en Finlande et au Groenland par MM. J. J. Sederholm (6) et C. E. Wegmann (7), on voit que dans le socle ancien du Haut Atlas également, l'étude des filons pris dans le granite devient un des fils conducteurs pour établir la chronologie et restituer l'histoire complexe des granites.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) *Voir* notamment les travaux de L. Moret, *Notes et Mém. Serv. Mines et Carte géol. Maroc*, nº 18, 1931, p. 52 et L. Neltner, *ibid.*, nº 42, 1938, p. 82.

(2) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1022 et *Thèse de Doctorat*, Montpellier, 1961.

(3) *Notes et Mém. Serv. Mines et Carte géol. Maroc*, nº 100, 1952, p. 79-85.

(4) *Comptes rendus*, 226, 1949, p. 1956.

(5) Arrault et Cie, Tours, 1941, p. 5.

(6) *B. Comm. géol. Finlande*, 77, 1926, p. 31-53.

(7) *Geol. Rdsch.*, 41, 1953, p. 21-33.

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

PALÉONOLOGIE. — *Mise en évidence du Sannoisien dans la haute vallée du Tage (Espagne)*. Note (*) de MM. **Miguel Crusafont-Pairo, Léonard Ginsburg** et **James Truyols**, présentée par M. Jean Piveteau.

Découverte d'*Entelodon* aff. *magnum* dans la haute vallée du Tage, démontrant l'existence du Sannoisien dans ce bassin.

Les grands bassins tertiaires d'Espagne (Douro, Èbre, Haut Tage) contiennent, sous une série miocène bien datée par de nombreuses récoltes de Mammifères fossiles, une remarquable épaisseur de sédiments continentaux attribués jusqu'ici au Paléogène, faute de pouvoir les dater avec plus de précision. La concordance des deux séries — apparente au moins dans la zone centrale de chaque bassin — et leur nature lithologique très semblable rendent difficile l'établissement d'un contact très net. Les éditions successives de la carte géologique d'Espagne au millionième réalisées ces dernières années montrent l'extension très variable accordée aux dépôts du Paléogène et du Néogène, selon les critères du moment. Ces incertitudes sont sur le point de disparaître, grâce aux découvertes de Vertébrés fossiles permettant de dater avec précision tous les termes de la série miocène. Pour le moment, les jalons concrets sont encore bien rares dans cet ensemble. Une trouvaille toute récente nous permet d'apporter une importante précision dans la série du Haut Tage.

Dans ce bassin, on connaissait depuis quelques années des restes de Vertébrés miocènes qui avaient permis (1) d'identifier différents horizons. Le plus ancien d'entre eux représente le passage du Burdigalien au Vindobonien (Alcalá de Henares, Madrid-La Hidroeléctrica); les autres, plus récents, relèvent aussi du Miocène : Vindobonien inférieur ou moyen (Paracuellos de Jarama, Madrid-Puente de Vallecas), Pontien inférieur (Chiloeches), Pontien supérieur (Cendejas-Matillas). On ne possédait par contre aucune indication de Mammifères paléogènes, si ce n'est, peut-être, celle donnée par Prado et Gervais (2) d'un *Cænotherium* découvert à Villaviciosa, près de Brihuega. Il pourrait cependant s'agir tout aussi bien de Burdigalien que d'Aquitanien car si *Cænotherium* a longtemps été considéré comme caractéristique de l'Oligocène dans toute l'Europe, on l'a depuis récolté dans des niveaux plus récents et particulièrement en Espagne où il pullule véritablement dans le Burdigalien alors qu'il est beaucoup moins abondant dans l'Aquitanien (par exemple : Cetina de Aragon).

A part quelques données isolées, sans valeur, il existait aussi la référence de Schröder (3) sur des Gastéropodes d'eau douce découverts à Viana de

Jadraque, au Nord de Baides, et classés comme sannoisiens. Ce gisement est en fait ludien, comme l'ont montré récemment M. Crusafont, M. Melendez et J. Truyols ([4]) grâce à la découverte d'un gisement proche et contemporain, Huermeces del Cerro, dont la biocénose mammalienne est typiquement ludienne.

Entre l'horizon de Huermeces et les couches franchement miocènes de la série du Tage existe, dans la région de La Alcarria, un paquet sédimentaire qui devait donc appartenir à l'Oligocène. Les auteurs déjà indiqués plus haut l'avaient déjà supposé ([4]), en soupçonnant même le Sannoisien. Une heureuse trouvaille qui nous est parvenue grâce au Professeur Gomez de Llarena, nous permet aujourd'hui de le confirmer définitivement.

Il s'agit d'une dent recueillie dans les marnes très calcaires qu'on exploite pour la fabrication du ciment à Espinosa de Henares et qui, plus au Nord-Est, se placent nettement par-dessus les niveaux lacustres du Ludien. L'échantillon consiste en une P_4 inférieure gauche en très bel état de conservation, pratiquement complète et attribuable sans le moindre doute au genre *Entelodon*. Ce genre typiquement oligocène, offre une forte variabilité dans le détail de sa morphologie dentaire et quelques auteurs, tel que Répelin ([5]) y ont trouvé prétexte pour créer plusieurs espèces et variétés. En fait, ces variations n'ont guère d'importance et l'on peut grouper tous les *Entelodon* d'Europe occidentale en deux formes bien caractérisées par leur taille : une petite espèce (*E. magnum* Aymard) et une grande (*E. deguilhemi* Répelin). Par sa taille et sa morphologie, la pièce d'Espinosa est très semblable à la dent correspondante de l'exemplaire type d'*Entelodon magnum*, provenant de Ronzon en Auvergne. Les différences sont infimes et seul le fait qu'il s'agisse d'une dent isolée nous pousse, par prudence, à la déterminer comme *E.* aff. *magnum*. Elle mesure 37 mm de long, contre 36 sur l'exemplaire-type de Ronzon et 37,5 sur la P_4 d'*E. magnum* des Lower Hampstead beds, dans l'île de Wight. La P_4 de l'exemplaire type d'*E. deguilhemi* atteint 46 mm.

E. deguilhemi est connu principalement du Stampien inférieur et moyen. Une pièce de cette espèce a cependant été découverte associée aux derniers *Palæotherium*, dans le Sannoisien (supérieur ?) de Saint-Zacharie (Var). Par contre *E. magnum* n'a jamais été récolté que dans le Sannoisien. La formation de La Alcarria doit donc selon toute vraisemblance être sannoisienne.

La présence d'*Entelodon* aff. *magnum* à Espinosa de Henares, dans les marnes calcaires supra-ludiennes, vient établir un nouvel horizon fossilifère dans la série tertiaire du Haut Tage, en prouvant l'existence du Sannosien dans ce bassin. Cet étage n'est pas très répandu dans la péninsule ibérique. On ne connaissait jusqu'à ce jour que le gisement de Calaf dans le bassin de l'Èbre depuis que, dans ce même bassin, M. Crusafont et J. Truyols ([6]) avaient montré l'âge stampien du gîte de Tarreja. Restait, aussi, mais

hors du territoire péninsulaire, la succession lignitifère à Mammifères, Gastéropodes et Plantes de Majorque, qui semble faire partie de l'ensemble compréhensif Ludien-Stampien inférieur.

(*) Séance du 15 octobre 1962.
(1) *N. y C. del Inst. Geol. y Min. de Esp.*, 60, 1960.
(2) *Bull. Soc. géol. Fr.*, (2 *a*), 10, 1852.
(3) *Abh. Ges. Wissens. Gött. Math.-Phys.*, Berlin, 1930.
(4) *Est. Geol.*, 16, n° 4, Madrid, 1960.
(5) *Comptes rendus*, 166, 1918, p. 397; *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 19, 1919.
(6) *N. y C. del Inst. Geol. y Min. de Esp.*, 61, 1961.

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Caractères palynologiques du Stéphanien et de l'Autunien.* Note de M[lle] **Jeanne Doubinger**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'analyse palynologique de plus de 300 échantillons (charbons et schistes) a permis de préciser quelques caractères distinctifs de la microflore des différents étages du Stéphanien et de l'Autunien. Les résultats de cette étude ont été résumés dans le tableau ci-après qui, de plus, facilite la comparaison entre les associations sporo-polliniques des charbons et celles des schistes de même âge. Les échantillons analysés proviennent essentiellement des bassins d'Autun, de Carmaux et de Decazeville. Des observations plus dispersées intéressent les bassins de Bert, Brive, Cruéjouls, Figeac-Saint-Perdoux, Lodève et divers affleurements du Détroit de Rodez. Tous ces gisements sont datés par leur mégaflore dont les éléments les plus caractéristiques ont été également rappelés ici.

Il y a lieu de compléter ce tableau par les remarques suivantes :

1° Nos observations concernant la composition sporo-pollinique des charbons s'accordent, dans l'ensemble, avec les résultats des études de B. Alpern sur les charbons de Lorraine, de Saint-Étienne et du Jura (1). On note en particulier l'évolution cyclique de certaines formes très abondantes et caractéristiques tels *Densosporites*, *Florinites*, *Lycospora*, *Verrucososporites*, *Lævigatosporites*, *Spinosporites*. Les mêmes cycles peuvent se répéter plusieurs fois et sont parfois très rapprochés.

2° En comparant les associations palynologiques des charbons et des schistes, on note des différences considérables. Des genres très abondants dans les charbons, tels *Densosporites* au Stéphanien A et B, et *Spinosporites* au Stéphanien supérieur et à l'Autunien, sont négligeables ou totalement absents dans les schistes des mêmes niveaux. (Dans une comparaison d'ordre stratigraphique, il faudra donc éviter de comparer un charbon à un schiste).

3° La composition palynologique des schistes présente une certaine uniformité dans toute la série autuno-stéphanienne : elle est dominée par l'abondance des Monosaccates, *Florinites*, en grande majorité. Les *Lycospora* y sont localement assez fréquentes. Des genres accessoires dans les charbons peuvent y atteindre des fréquences assez importantes à certains niveaux : ainsi *Microreticulatisporites*, *Vestispora*, *Speciososporites*. De plus, on y enregistre, dès le Stéphanien C, des formes qui ne se rencontrent dans les charbons qu'à l'Autunien (*Wilsonia* sp. 1) (2).

4° Notre documentation est encore trop dispersée pour permettre d'envisager une solution palynologique d'ensemble au problème stratigraphique posé par l'Autunien et par les couches de passage du Stéphanien au Permien.

Caractères palynologiques du Stéphanien et de l'Autunien.

Étages stratigraphiques et principaux caractères floristiques.	Charbons.	Schistes.
AUTUNIEN : *Walchia* et *Callipteris* variés *Tæniopteris multinervis*, *Baiera* *Ginkgophyllum*, *Odontopteris dufrenoyi*	*Spinosporites* prédominantes (40 à 50 %) Présence de : *Zonotriletes* type A *Lycospora* *Verrucososporites* *Gnetaceæpollenites*	*Florinites* prédominantes (40 à 60 %) Fréquence de : *Zonotriletes* type A (2 à 5 %) *Wilsonia* sp. I (15 à 20 %) *Gnetaceæpollenites* sp. (10 à 15 %)
AUTUNO-STÉPHANIEN : Flore stéphanienne appauvrie Apparition de *Callipteris conferta* *Walchia* localement nombreuses *Odonpteris subcrenulata*	*Verrucososporites* prédominantes (40 à 60 %) Présence de : *Zonotriletes* type A *Polymorphisporites* *Spinosporites* *Aumanc sporites* *Wilsonia* sp. I Persistance de *Lycospora* < 1 %	*Verrucososporites* et *Florinites* prédominantes Présence de *Wilsonia* sp. I Persistance de *Lycospora*
STÉPHANIEN C : *Pecopteris* nombreux et variés *Odonpteris minor-Zeilleri* *O. subcrenulata*, *O. schlotheimi* *Neuropteris planchardi* *Sphenophyllum thoni* *Walchia*	*Verrucosporites* et *Lævigatosporites* alternativement prédominantes (30 à 50 %) Fréquence de : *Spinosporites* *Polymorphysporites* (2 à 6 %) *Lycospora* } localement > 1 % *Florinites* } Présence constante d'*Angulisporites* Persistance de *Densosporites* < 1 %	*Verrucosporites* ou *Florinites* prédominantes (30 à 50 %) *Wilsonia* sp. I ou *Lycospora* localement fréquentes (10 %)
STÉPHANIEN B : *Pecopteris cyatheides* *Alethopteris grandini* *Callipteridium pteridium* *Odontopteris brardi*, *O. reichi* *Neuropteris cordata* *Sphenophyllum longifolium*	*Punctatosporites* prédominantes (30 à 50 %) *Densosporites* } cycliques (30 à 40 %) *Florinites* } *Foveolatisporites* } localement fréquentes *Lycospora* } (5 à 25 %) *Torispora* } Présence d'*Angulisporites*	*Punctatosporites* prédominantes (25 à 30 %) *Speciososporites* } *Florinites* } (5 à 20 %) *Torispora* } *Lycospora* } *Densosporites* absentes ou < 1 %
STÉPHANIEN A : *Pecopteris lamurensis* *Linopteris neuropteroides* *Renaultia chærophylloides* *Sphenophyllum emarginatum*	*Punctatosporites* prédominantes (30 à 60 %) *Densosporites* } cycliques (20 à 50 %) *Florinites* } *Torispora* } localement fréquentes *Lycospora* } (2 à 15 %) Présence de *Vestispora* ≤ 1 %	*Florinites* prédominantes (40 à 50 %) *Calamospora* } fréquentes (10 à 15 %) *Lævigatosporites* } *Microreticulatisporites* constantes (2 à 12 %) Présence de *Vestispora* (1 à 5 %) *Densosporites* absentes ou < 1 %

Pour le Stéphanien, deux grandes divisions peuvent se dégager de ce tableau :

La zone supérieure est caractérisée par l'abondance des Monolètes, *Verrucosporites* et *Lævigatosporites* étant alternativement prédominantes; *Polymorphisporites* et *Spinosporites* y atteignent des fréquences assez importantes. Cette zone comprend essentiellement le Stéphanien C et certaines séries attribuées au Stéphanien B.

La zone inférieure, caractérisée par la prédominance de *Punctatosporites* (*P. rotundus*, en particulier) et par les fréquences cycliques de *Florinites*, *Densosporites*, *Lycospora*, correspond au Stéphanien B (en partie au moins) et à l'ensemble du Stéphanien A.

(1) B. ALPERN, *Thèse*, Paris, 1959 et *Proceedings of the International Committee for Coal Petrol.*, nº 3, 1960, p. 173 à 176.

(2) J. DOUBINGER, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, 1960, p. 607 à 609.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Strasbourg*).

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Iridacées. Développement de l'embryon chez l'*Iris Pseudacorus *L.* Note (*) de M. **Jean-Louis Guignard**, présentée par M. René Souèges.

L'embryon de l'*Iris Pseudacorus* se développe conformément aux lois déjà reconnues chez les Liliacées. Cette première étude, chez une Iridacée, de la segmentation embryonnaire, confirme la position de cette famille au voisinage de la précédente, parmi les Liliiflores.

L'embryogénie des Iridacées a été ébauchée par Wilhelm Hofmeister [(1), (2)] (1861) qui montra que la tétrade est en T chez le *Crocus vernus*, mais, depuis lors, aucune donnée nouvelle n'est venue préciser les modalités des processus ultérieurs de la segmentation. Des difficultés expérimentales certaines sont sans doute la cause de cette carence. Notamment, l'avortement fréquent, dans cette famille, d'un bon nombre d'ovules fécondés conduit à multiplier anormalement les préparations microscopiques. Après plusieurs essais infructueux sur diverses Iridacées, nous avons cependant pu observer les principaux stades du développement de l'embryon chez l'*Iris Pseudacorus* L.

L'œuf (*fig.* 1), par segmentation transversale, se divise en deux cellules superposées : une cellule basale, *cb*, fixée à l'extrémité micropylaire et une cellule apicale, *ca*, tournée vers le centre du sac embryonnaire (*fig.* 2). Les deux cellules se partagent, la première, par une cloison transversale, la seconde, par une cloison verticale, généralement nettement méridienne (*fig.* 3), mais parfois aussi inclinée (*fig.* 4), pour donner une tétrade en T, comportant deux éléments supérieurs juxtaposés et deux éléments inférieurs superposés (*fig.* 3). Les deux derniers éléments, *m* et *ci*, se segmentent, conjointement (*fig.* 4, 6, 7, ...) ou avec un certain retard de *ci* (*fig.* 5 et 8), l'un *m*, verticalement, l'autre *ci*, de façon variable, la paroi qui cloisonne cet élément pouvant être horizontale (*fig.* 8), plus ou moins oblique (*fig.* 4, 6 et 7), rarement verticale (*fig.* 9 et 10).

Presque en même temps, les deux cellules supérieures de la tétrade engendrent quatre quadrants (*fig.* 5 à 9). Au terme de ces divisions le proembryon est généralement octocellulaire (*fig.* 6 et 7), mais les quadrants y sont disposés de façons diverses : lorsque ceux-ci dérivent du cloisonnement de deux cellules séparées par une paroi verticale (tétrade dite en A), les quatre quadrants peuvent être disposés autour de l'axe dans un plan horizontal (*fig.* 7) ou superposés deux à deux (*fig.* 8) ou encore juxtaposés d'un côté et superposés de l'autre (*fig.* 5); enfin, lorsque les quadrants sont issus de deux cellules que sépare une cloison oblique (tétrade dite en B), les quadrants se trouvent disposés en tétraèdre, isolant au sommet une cellule épiphysaire *e* (*fig.* 9). Ces particularités, chez les Dicotylédones, retentiraient profondément sur les lois du développement; ici, il n'en

est rien, car quels que soient les processus de la segmentation dans les cellules issues de *ca*, ces dernières, comme le montre la suite du développement (*fig.* 10 à 23), concourent finalement à la construction d'un seul organe, le cotylédon.

Le stade des octants (*fig.* 10 et 11), dont le mode de construction ne permet pas toujours de connaître la disposition des quadrants, présente, par là même, peu de netteté. Quoi qu'il en soit, il apparaît assez vite

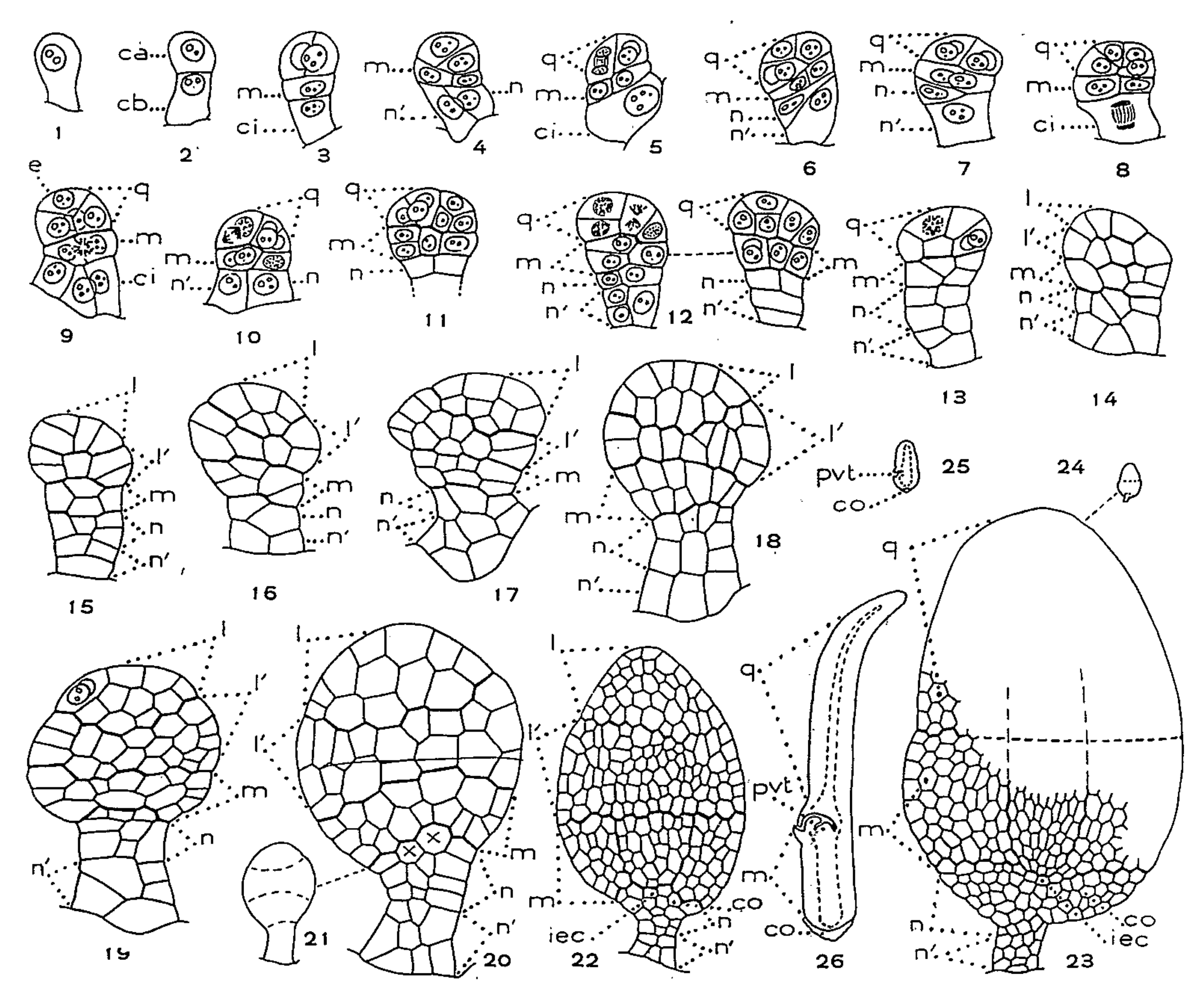


Fig. 1 à 26. — Les principaux termes du développement de l'embryon. — *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellule intermédiaire et cellule inférieure de la tétrade; *q*, quadrant; *e*, cellule épiphysaire; *l* et *l'*, octants supérieurs et inférieurs; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *pvt*, point végétatif de la tige; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *co*, coiffe (G × 138; 66 pour 21, 22 et 23; pour 24, 25 et 26).

deux étages *l* et *l'* (*fig.* 14); les figures 15 à 22 montrent les principales étapes de leur croissance. L'étage *m*, d'abord formé de deux éléments juxtaposés (*fig.* 4 à 8), donne quatre cellules circumaxiales (*fig.* 9 et 10), qui, à leur tour, se divisent verticalement, puis horizontalement (*fig.* 11 et 12); il en résulte bientôt la formation de deux assises de cellules (*fig.* 17 et 18, *à gauche*), puis de trois (*fig.* 20, *à gauche*). Dans les étages *l*, *l'* et *m* ainsi individualisés, les divisions cellulaires sont plus fréquentes sur la périphérie qu'au centre, et l'embryon devient sphérique (*fig.* 20). Puis les

cloisonnements perpendiculaires à l'axe d'élongation prédominent : l'embryon prend assez tôt une forme ovalaire (*fig.* 22 et 23), puis nettement cylindrique (*fig.* 24, 25 et 26). La croissance est alors très rapide comme en témoignent les figures 21 (tirée de 20), 22 et 23, dessinées à la même échelle (× 66), puis les schémas 24 (tiré de 23), 25 et 26, grossis cinq fois. Dans la figure 23, *à droite*, l'ébauche du point végétatif, *pvt*, est marquée par une excroissance latérale de l'étage *m*. En 26, l'embryon possède sa structure définitive, le point végétatif est déjà bien différencié.

Les cellules issues des éléments inférieurs de la tétrade, *ci*, se divisent par contre peu : elles se répartissent en deux étages *n* et *n'* dont la limite commune n'est souvent pas évidente. On peut cependant établir que, aux dépens des éléments supérieurs de *n*, se différencie une région hypophysaire (× ×, *fig.* 20) dans laquelle prennent origine les initiales de l'écorce au sommet radiculaire et celles de la coiffe (*fig.* 22), tandis que, aux dépens de *n'* et des cellules inférieures de *n*, se constitue un court suspenseur (*fig.* 12 à 23).

Les lois embryogéniques qui président au développement de l'embryon chez l'*Iris Pseudacorus* L. sont ainsi semblables à celles déjà reconnues pour l'ensemble des Liliacées, tout particulièrement à la suite des observations fondamentales de R. Souèges relatives à l'archétype du *Muscari comosum* L. ([3]), chez lequel la cellule basale est à l'origine de tous les organes de l'embryon, exception faite du cotylédon. Les quelques particularités, qu'on peut relever, notamment les diverses modalités de formation des quadrants sont en réalité fort secondaires, puisqu'elles n'influent pas en définitive sur les grandes lois embryogéniques qui sont celles de l'archétype *Muscari*.

Notre étude confirme ainsi de façon particulièrement nette la position des Iridacées au sein du grand groupe des Liliiflores, ainsi que d'ailleurs le reconnaissent la majorité des auteurs actuels [([4]), ([5])].

(*) Séance du 15 octobre 1962.

([1]) *Abh. Kön. Sächs. Ges. Wiss.*, 7, 1861, p. 700.

([2]) D. A. JOHANSEN, *Plant embryology*, Waltham, 1950, p. 251.

([3]) *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 233; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 70, 1932, p. 11.

([4]) J. HUTCHINSON, *The families of flowering plant*, Oxford, 1959, p. 648.

([5]) L. EMBERGER, *Traité de Botanique*, II, Paris, 1960, p. 1117.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la biotine sur la respiration de* Nectria galligena *Bres*. Note (*) de Mlle **Jeanne Berducou**, Mme **Jenny Phipps** et M. **Régis Mache**, présentée par M. Raoul Combes.

Il existe, en fonction de l'âge du thalle, deux formes de respiration chez *Nectria galligena* Bres. La biotine, incorporée à raison de 100 μg/l dans le milieu de culture Knop au 1/2, stimule la respiration du mycélium jeune et des hyphes âgées de ce champignon.

L'accélération de croissance de *Nectria galligena* Bres. sous l'influence de la biotine a été démontrée par l'un de nous (1). Dans le but d'expliquer cette action, nous avons étudié la respiration du champignon en présence de cette vitamine.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

— milieu de culture Knop au 1/2 + 30 g de glucose + 13 g agar-agar purifié par litre + 100 μg/l de biotine; le même substratum sans addition de vitamine servant de témoin;

— pH ajusté dans tous les cas à 5, 6; cultures installées dans des tubes inclinés de 2 cm de diamètre contenant 30 ml de milieu; récipients et milieux stérilisés à 100° pendant 20 mn; même volume de filaments ensemencé dans tous les cas; température de l'étuve maintenue à 24°, degré hygrométrique à 75 %.

Les prélèvements en vue de l'étude de la respiration ont été effectués une semaine après l'ensemencement et répétés de 8 jours en 8 jours durant un mois. Un instrument fabriqué au laboratoire découpait de petites rondelles de même diamètre (5 mm) d'hyphes mycéliennes jeunes avec le support gélosé : le « mamelon » formé par le point d'ensemencement constitué de filaments âgés était prélevé en entier. La technique opératoire est la suivante : dans la fiole de Warburg on dispose 30 rondelles de mycélium en voie de croissance provenant de trois tubes de culture. Dans la cupule centrale du dispositif on met de la potasse à 20 %. Certaines fioles témoins ne contiennent pas de potasse. Pour l'étude de la respiration du mycélium central chaque fiole renferme deux points d'ensemencement prélevés dans deux tubes. Deux répétitions sont effectuées pour chaque cas. La durée des mesures est de 60 mn par expérience.

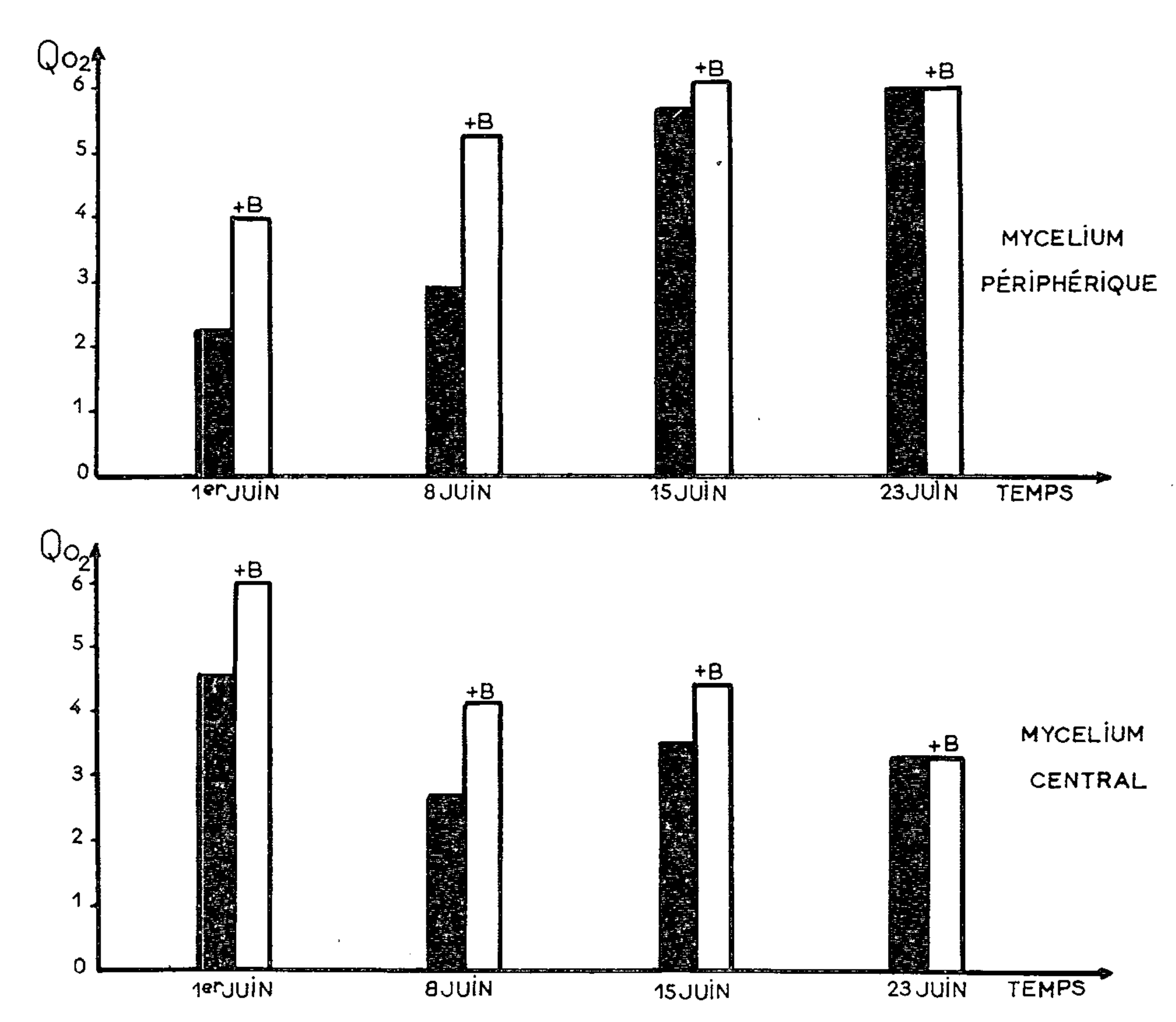
Les résultats manométriques du QO_2 (microlitres O_2 par milligramme sec et par heure) en fonction du temps sont rassemblés dans la figure.

Ils font ressortir que :

1° L'intensité respiratoire, très forte au début de la croissance du champignon, présente un ralentissement marqué chez les hyphes âgées. Le coefficient respiratoire calculé pour les deux premiers prélèvements est égal à 1 pour le mycélium jeune alors qu'il oscille entre 2,3 et 2,9 pour les filaments âgés. Il paraît donc y avoir deux formes de respiration chez

Nectria galligena en fonction de l'âge du thalle. L'élévation du quotient respiratoire, apparemment en rapport avec une pénétration des hyphes âgées dans le milieu, peut être liée à la production d'alcool éthylique par le champignon.

Nous avons montré ([1]) que cet Ascomycète secrète dans le milieu de l'acile indole-β-acétique. Une dose relativement faible de cette substance gène le développement normal de l'organisme et détermine la fermentation



Intensité respiratoire du mycélium périphérique et du mycélium central de *Nectria galligena* en fonction du temps.

alcoolique du glucose dans les conditions d'anaérobiose relative favorisée par l'immersion mycélienne. Nous notons que sous l'influence de la biotine le quotient respiratoire s'abaisse légèrement dans les filaments âgés, il oscille entre 1,8 et 2.

2° La biotine stimule la respiration de *Nectria galligena*, cette stimulation surtout nette pour les jeunes hyphes dans leur période de croissance active durant les 15 premiers jours de poussée, se retrouve également pour le mycélium âgé.

Les travaux de Winzler, Burk et Du Vigneaud ([2]) ont montré que la biotine jouait un rôle dans la croissance et la respiration des levures, il est intéressant de constater que cette vitamine augmente la respiration d'un

Ascomycète hypocréale parasite, chez lequel, à notre connaissance, cette fonction n'a pas été étudiée.

Les recherches effectuées chez les champignons attribuent à la biotine plusieurs rôles; cette vitamine interviendrait dans des réactions de carboxylation et de décarboxylation variées ([3]) notamment dans la carboxylation de l'acide pyruvique. Cette substance pourrait, également d'après divers auteurs ([4]), prendre une part directe ou indirecte dans plusieurs systèmes enzymatiques. Nos expériences en cours essayent d'établir dans le cas étudié le rôle de la biotine dans certaines carboxylases et dans l'activation des oxydases.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) J. BERDUCOU, *Thèse*, Faculté des Sciences, Toulouse, 1957, p. 44-54.

(2) R. J. WINZLER, D. BURK et V. DU VIGNEAUD, *Arch. Biochem.*, 5, 1944, p. 25-47.

(3) P. GYORGY, *The vitamins*, 1, Academic Press, New York, 1954, p. 527-588.

(4) H. A. LARDY et H. PLANASKY, *Physiol. Rev.*, 33, 1953, p. 560-565.

(*École Nationale Supérieure Agronomique, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide gibbérellique sur la structure anatomique de l'*Asparagus medeoloides. Note de M[lle] **Yvette Courtot**, présentée par M. Raoul Combes.

L'application d'acide gibbérellique sur des plantules d'*Asparagus medeoloides* provoque sur les tiges principales et les cladodes des modifications anatomiques qui affectent surtout l'appareil libéro-ligneux; les faisceaux sont plus petits et moins nombreux.

Nous avons cultivé des plantules d'*Asparagus medeoloides* Thunb. dans des conditions sensiblement uniformes de température, d'humidité et d'éclairement; certaines plantules ont reçu tous les deux jours, sur leur apex, une goutte d'une solution d'acide gibbérellique à 100 mg/l, les autres ont servi de témoins.

Les tiges d'*Asparagus medeoloides* sont grêles; elles portent des feuilles écailleuses très petites, à l'aisselle desquelles se développent de petits rameaux aplatis, foliacés, les *cladodes*; chaque nœud porte généralement une feuille et un seul cladode. Les tiges principales ont une croissance de durée relativement brève et portent à leur base des ramifications qui se développent considérablement et qui sont animées de mouvements révolutifs plus nets que ceux des tiges principales (1). Nous nous proposons ici d'étudier l'effet de l'acide gibbérellique sur la structure anatomique des tiges principales et des cladodes.

Nous avons effectué des coupes transversales à des niveaux comparables (entre-nœuds n[os] 10, 17 et 19) dans la tige d'une plante gibbérellinée qui présentait 19 entre-nœuds et dans une plante témoin qui en comptait 26. Les entre-nœuds n[os] 10, 17 et 19 mesuraient respectivement 12, 18, et 19 mm de longueur pour le témoin et 17, 16 et 9 mm pour la plante traitée. La figure 1 donne les schémas des coupes transversales faites dans la partie moyenne des différents entre-nœuds. L'effet du traitement se traduit, à première vue, par une différence assez marquée dans le diamètre et la forme de la section transversale. Le diamètre de la tige gibbérellinée est toujours plus petit que celui du témoin et ce caractère s'accentue encore pour l'entre-nœud n° 19. La section de la tige n'est pas circulaire : elle présente, chez le témoin, trois expansions latérales qu'on retrouve à tous les niveaux (y compris au 26e et dernier entre-nœud). Pour la plante traitée, la section de la tige a également à la base (entre-neud n° 10), trois expansions latérales mais elles sont moins développées que chez le témoin; à la partie supérieure, la forme de la section de la tige est encore plus modifiée : l'entre-nœud n° 17 montre seulement deux expansions et le dernier entre-nœud (le 19e) n'en a plus qu'une seule.

On retrouve à tous les niveaux, pour les deux plantes, les mêmes régions histologiques : épiderme, parenchyme cortical chlorophyllien, cylindre central; cependant le cylindre central est toujours plus petit dans la tige gibbérellinée; ce caractère s'accompagne de variations dans le nombre et l'importance des faisceaux libéroligneux. L'entre-nœud n° 10 présente, dans les deux cas, 8 faisceaux libéro-ligneux; les entre-nœuds nos 17 et 19 ont respectivement 9 et 8 faisceaux pour le témoin et 5 et 2 pour la tige traitée. Dans tous les cas, les faisceaux libéro-ligneux de la plante gibbérellinée sont nettement plus petits que ceux du témoin et comportent moins d'éléments vasculaires.

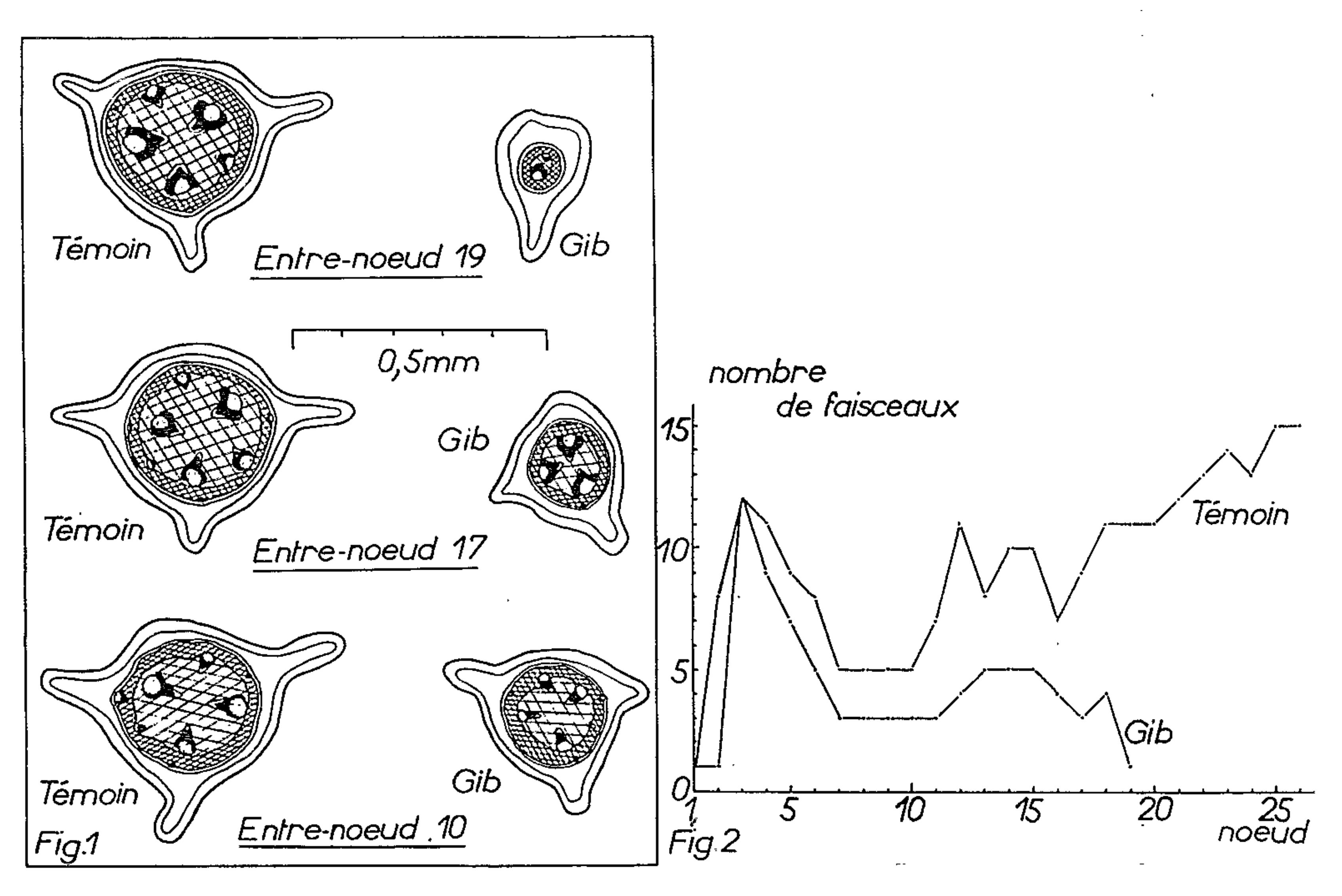


Fig. 1. — Schémas des coupes transversales de la tige principale d'une plante témoin et d'une plante gibbérellinée (*Gib*).

Fig. 2. — Courbes de variations du nombre de faisceaux des cladodes en fonction du numéro du nœud; courbe supérieure : plante témoin, courbe inférieure : plante traitée.

Nous avons déjà signalé que l'application d'acide gibbérellique sur des plantules d'*Asparagus medeoloides* modifie profondément la forme des cladodes qui sont plus allongés et moins larges ([2]); ces cladodes montrent dans leur partie médiane des faisceaux libéro-ligneux sensiblement parallèles qui ont tendance à s'unir dans les régions apicale et marginale. Nous avons relevé le nombre de faisceaux libéro-ligneux parcourant la région médiane de tous les cladodes des deux plantes étudiées (témoin et traitée). La figure 2 donne les deux courbes de variations du nombre de faisceaux en fonction du numéro du nœud : la courbe inférieure correspond à la plante traitée et la courbe supérieure, au témoin. Pour les cladodes insérés sur les nœuds

inférieurs, les deux courbes sont voisines; dès le 10e nœud, elles s'écartent largement l'une de l'autre et le 19e cladode de la plante traitée ne présente qu'un seul faisceau alors que le témoin en a 11.

L'application d'acide gibbérellique sur des plantules d'*Asparagus medeoloides* provoque un changement dans la forme des tiges principales et des cladodes; ces modifications s'accompagnent de variations anatomiques qui affectent surtout le système libéro-ligneux : les faisceaux sont moins nombreux et comportent moins d'éléments vasculaires. Ces variations sont d'autant plus importantes qu'on se rapproche plus de l'apex.

(1) Y. Courtot, *Ann. scient. Univ. Besançon*, 2e sér., *Bot.*, 17, 1961, p. 27-37.
(2) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1412.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Besançon.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur la synthèse des acides nucléiques et sur la croissance de* Chlorella pyrenoidosa *Chick en cultures synchrones traitées par le 3-amino-1.2.4-triazol.* Note de

Mlle **Éveline Guérin-Dumartrait**, présentée par M. Raoul Combes.

Le traitement de cultures synchrones de Chlorelles par l'aminotriazol provoque une inhibition de la synthèse des acides ribonucléiques et désoxyribonucléiques à la lumière (45 et 30 % respectivement) suivie d'un blocage total des divisions cellulaires.

Après avoir étudié quelques effets du 3-amino-1.2.4-triazol sur des Chlorelles cultivées pendant une semaine en présence de cet inhibiteur [(1) (2)], il a paru nécessaire de préciser les résultats obtenus en cherchant à réaliser des cultures physiologiquement homogènes puis en les traitant pendant quelques heures par l'aminotriazol.

Une synchronisation des cultures de Chlorelles a été tentée et les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus dans les conditions suivantes. Les algues, cultivées sur milieu minéral, avec barbotage d'air enrichi en CO_2 (1), sont soumises à des périodes d'illumination de 10 h (éclairement : 12 000 lx) alternant avec des périodes d'obscurité de 14 h.

Au cours de ces deux périodes la température varie entre 20 et 25°C.

Le nombre de cellules par litre de culture est ramené à $1,5.10^9$ au début de chaque période d'illumination.

Aucune division n'est observée à la lumière. Les divisions commencent après 4 h d'obscurité. Elles s'accomplissent en 6 à 8 h au maximum, après lesquelles le nombre de cellules est multiplié par 3,3 à 3,8 [*cf.* Pirson (3); Tamiya et coll. (4)].

De l'aminotriazol à la concentration de $5,95.10^{-3}$ M (500 mg/l) est ajouté à de telles cultures au début d'une période d'éclairement.

Des parties aliquotes sont récoltées avant le traitement (0 h) puis après 5 et 10 h d'éclairement. Le volume total des algues en culture, le nombre et le diamètre moyen des cellules sont déterminés.

Les acides ribonucléiques (RNA) et désoxyribonucléiques (DNA) sont extraits puis dosés par estimation des quantités de ribose ou de désoxyribose, selon Smillie et coll. (5). De plus, pour les RNA, les résultats sont contrôlés par un dosage du phosphore et une mesure de la densité optique à 260 mμ.

Les quantités de RNA et de DNA sont calculées compte tenu du fait que seuls, les sucres liés aux purines sont dosés et que le rapport moléculaire purines/pyrimidines est généralement voisin de 1,1. Des dosages de contrôle des RNA et des DNA ont été faits sur des lots identiques : ils ne diffèrent entre eux que d'environ 10 %.

Les principaux résultats figurent dans le tableau ci-joint.

Volume d'algues en microlitres (V) pour 10^9 cellules.

Quantités d'acides ribonucléiques et d'acides désoxyribonucléiques, en milligrammes pour 10^9 cellules maintenues à la lumière, et rapport entre ces deux quantités.

Quantités totales de chlorophylles (Chl.) et de caroténoïdes (car.), en milligrammes pour 10^9 cellules.

(Nombre de cellules par litre de culture : $1,5.10^9$; concentration en aminotriazol (A. T.) : $5,95.10^{-3}$ M.)

Durée de la culture.		V.	Quantités. RNA.	DNA.	$\frac{DNA}{RNA}$.	Quantités. Chl.	Car.
0 h		22,6	0,37	0,05	0,13	0,15	0,02
5 h	Témoin	57,8	0,93	0,10	0,11	0,35	0,05
	A. T.	51,1	0,70	0,11	0,16	0,30	0,05
10 h	Témoin	91,7	1,31	0,15	0,11	0,69	0,07
	A. T.	51,1	0,90	0,12	0,13	0,36	0,06

Après 5 et 10 h d'illumination, les quantités de RNA synthétisées par les algues traitées sont réduites de 40 à 45 % par rapport aux algues témoins. Après 10 h, une réduction de 30 % de la synthèse des DNA apparaît.

Il semble que la synthèse des DNA soit moins affectée par l'aminotriazol que celle des RNA. Bien que les différences soient faibles, elles ont toujours été observées au cours de plusieurs expériences.

Avec ces cultures synchrones, la forte action inhibitrice de l'aminotriazol sur la chlorophyllogenèse a été observée également. L'inhibition atteint 60 % après 10 h d'illumination. Par contre la synthèse des caroténoïdes est peu diminuée.

Néanmoins, les teneurs en acides nucléiques et en pigments des algues traitées, exprimées en milligrammes par millilitre d'algues fraîches sont, à la fin de la période d'illumination, égales ou légèrement supérieures à celles des algues témoins.

En effet, sous l'action de l'aminotriazol, la croissance des algues est nulle entre la 5e et la 10e heure de lumière. Les divisions cellulaires sont également bloquées au cours des 14 h d'obscurité suivantes.

L'inhibition de la croissance est donc liée à un ralentissement de la vitesse de synthèse des acides nucléiques. Ces résultats peuvent être rapprochés des observations de Weyter et coll. [6] selon lesquelles l'aminotriazol provoque sur *Escherichia coli* un blocage de la croissance qui peut être en partie levé par l'adénine.

Cependant, il ne faut pas oublier que sous l'action de l'aminotriazol, la fixation de CO_2, à la lumière, par unité de chlorophylle, n'est pas modifiée, et que l'intensité respiratoire est exaltée. De plus, après quelques jours de traitement, une hypertrophie cellulaire apparaît [[1], [2]].

L'ensemble de ces résultats montre l'intérêt qu'il y aurait à déterminer l'ordre dans lequel apparaissent les modifications dues à l'action de l'inhibiteur et quels sont les rapports qui peuvent exister entre ces modifications. Le traitement de cultures synchrones de Chlorelles par l'aminotriazol à des concentrations variables et pendant de courtes durées semble devoir permettre cette étude.

(1) E. Guérin-Dumartrait, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3044.
(2) E. Guérin-Dumartrait, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1827.
(3) A. Pirson, *Colloque international du C. N. R. S.*, nº 103, *Chimie et physiochimie des principes immédiats tirés des algues*, C. N. R. S., Paris, 1961, p. 103-120.
(4) H. Tamiya, Y. Morimura, M. Yokota et R. Kunieda, *Plant and Cell Physiol.*, 2, 1961, p. 383-403.
(5) R. M. Smillie et G. Krotkov, *Can. J. Bot.*, 38, 1960, p. 31-49.
(6) F. W. Weyter et H. P. Broquist, *Biochim. Biophys. Acta*, 40, 1960, p. 567-569.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ZOOLOGIE. — *Remarques sur le « polymorphisme » de* Spirorbis borealis *Daudin*. Note (*) de M. **Jean-Pierre L'Hardy** et Mlle **Catherine Quiévreux**, présentée par M. Louis Fage.

L'étude morphologique du tube, de l'opercule et des soies du segment thoracique I, réalisée sur diverses populations naturelles de *Spirorbis borealis* Daudin récoltées à Roscoff (Finistère), nous a permis de distinguer cinq formes (*S. tridentatus* Levinsen, *S. borealis* Daudin, *S. umbilicatus* n. sp. et *S. inornatus* n. sp., forma. *procumbens* et forma. *scandens*) dont nous donnons brièvement la diagnose et la répartition écologique.

Spirorbis (*Læospira*) *borealis* Daudin, Polychète tubicole de la famille des *Serpulidæ*, vit fixé sur les algues et les pierres dans la zone intercotidale des côtes atlantiques européennes. Il manifeste suivant le substrat qu'il occupe un polymorphisme remarquable signalé depuis longtemps [Caullery et Mesnil (1), Fauvel (2)].

Une forme fixée sur les cailloux, décrite sous le nom de *S. granulatus* (Linné) var. *tridentatus* Levinsen fut reconnue comme variété de *S. borealis* (Caullery et Mesnil, 1896) puis élevée au rang d'espèce autonome (Hoglund), tandis que les individus épiphytes étaient réunis sous le nom de *S. borealis* var. *fucorum* Caullery et Mesnil. Par ailleurs, Dasgupta et Austin (3) signalent l'existence de *S. corallinæ* de Silva qui semble être actuellement encore *nomen nudum*.

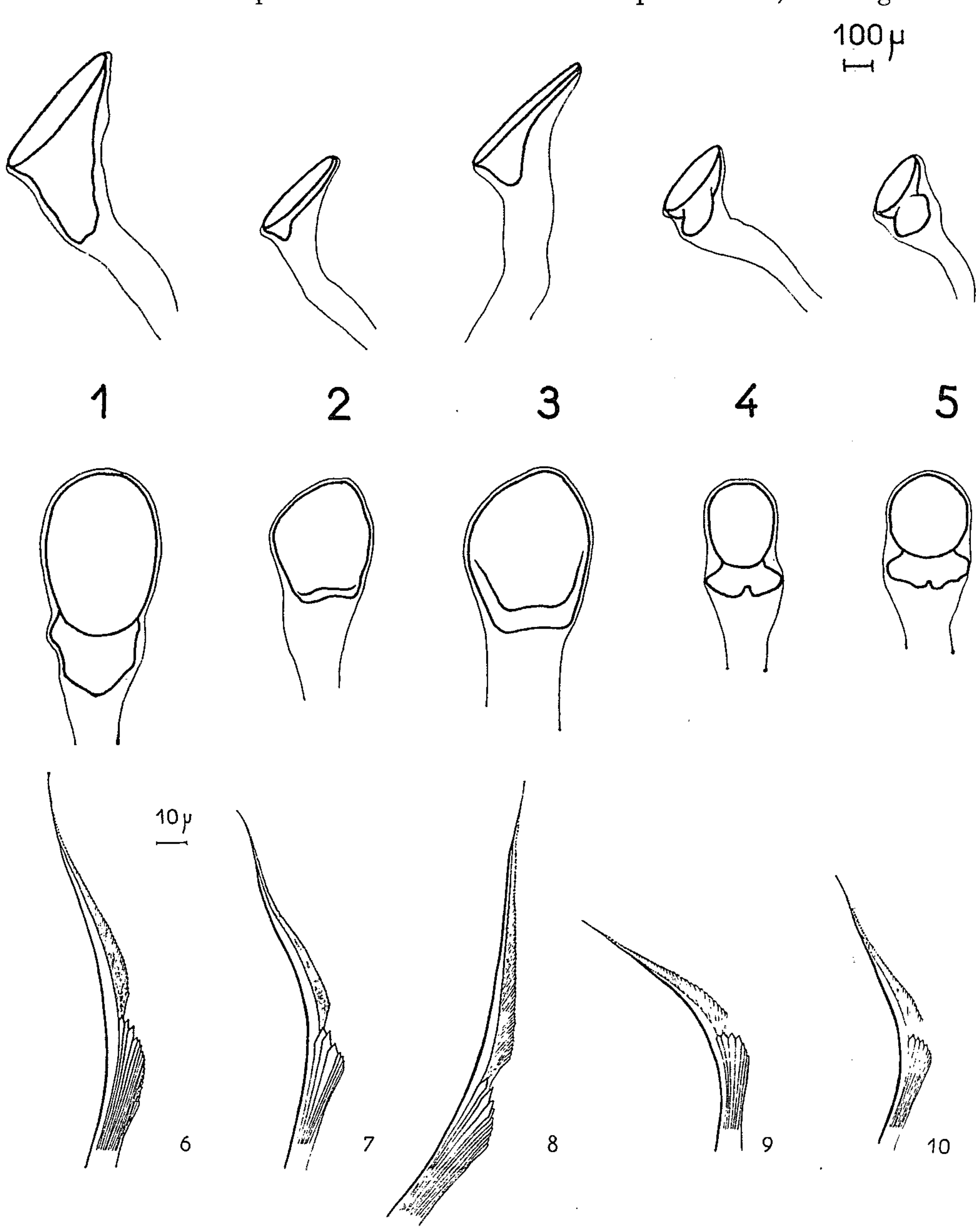
A Roscoff cependant, l'un d'entre nous a déjà signalé la présence d'une espèce particulière provisoirement nommée *S.* « forme des Laminaires ». En outre des recherches nouvelles ont mis en évidence deux autres formes, l'une fixée sur les cailloux, l'autre sur les Corallines, ce qui porte à cinq le nombre des formes rencontrées dans la région de Roscoff. Nous donnerons brièvement la diagnose de chacune de ces formes dont nous décrirons les tubes, les opercules, les soies du segment thoracique I et les larves.

I. *Spirorbis tridentatus* Levinsen (4), 1883 : Les individus trouvés à Roscoff, reconnaissables à leurs tubes à trois carènes longitudinales, à leurs opercules puissants (*fig.* 1) et à leurs soies géniculées à aileron très développé (*fig.* 6), sont conformes à ceux décrits par Bergan (5). Larve beige, de 350 μ, à deux yeux et deux paires d'uncini abdominaux. Vit sur les pierres au niveau des Laminaires en mode battu.

II. *Spirorbis borealis* Daudin, 1800 (var. *fucorum* Caullery et Mesnil n. n., 1897 et var. « normal » ou « Fucus type » Bergan, 1953) : Elle est caractérisée par son tube irrégulier, très empâté à la base, dont les tours nettement embrassants laissent place à un ombilic relativement étroit, par son opercule (*fig.* 2) dissymétrique à plaque terminale aplatie transparente, d'épaisseur constante sauf près du talon infère très réduit et à peine bilobé, par ses soies géniculées (*fig.* 7) à aileron court crénelé, anguleux postérieurement et à limbe finement denticulé. Larve de 350 à 400 μ, à quatre

yeux et trois paires d'uncini abdominaux. Espèce rencontrée dans la zone du *Fucus serratus* sur lequel elle se fixe.

III. *Spirorbis umbilicatus* n. sp. : Tube irrégulier très solide dont le dernier tour de spire tend à recouvrir les précédents, ménageant au



centre un ombilic étroit et profond; l'opercule (*fig.* 3) dissymétrique infundibuliforme est très mince et transparent, à talon réduit. Les soies géniculées (*fig.* 8) ont un aileron arrondi postérieurement. Larve orange de 400-450 µ à quatre yeux et deux paires d'uncini abdominaux. Vit sur les pierres au niveau du *Fucus vesiculosus*.

La permanence des caractères morphologiques qui séparent *S. borealis* stricto sensu et *S. umbilicatus* et le fait qu'aucun hybride n'ait été rencontré, bien qu'elles vivent dans le même milieu montrent qu'il s'agit de deux « bonnes » espèces à morphologie très voisine.

IV. *Spirorbis inornatus* n. sp. : Le tube est lisse, régulier, non empâté à la base. L'opercule symétrique, terminé par une plaque calcaire plus épaisse au centre qu'au bord, plane ou légèrement concave vers l'extérieur, présente un talon excentrique infère, dilaté latéralement en deux lobes bien développés inclus dans le pédoncule. Les soies géniculées ont un aileron crénelé important et un limbe triangulaire fortement denté surtout à sa base. Larve orange de 300 μ avec deux yeux et deux paires d'uncini abdominaux. Espèce localisée dans la zone inférieure de l'étage littoral. D'après la forme de l'opercule et celle du tube, il est possible de reconnaître à Roscoff les deux formes suivantes :

a. Forma. *procumbens* nov. [L'Hardy (6), 1962 sous le nom *S*. « forme des Laminaires »] : Tube relativement plat à nombreux tours de spires, pas ou à peine embrassants et très régulièrement enroulés. Opercule (*fig*. 4) à plaque terminale ovale, concave vers l'extérieur et dont le talon est dilaté à la base. Localisée sur diverses *Laminaria*, sur *Saccorhizza*, et *Chondrus*.

b. Forma. *scandens* nov. : Tube porcellané enroulé régulièrement sauf dans le dernier tour de spire qui tend à recouvrir les plus anciens. Opercule (*fig*. 5) à plaque terminale ronde, plate vers l'extérieur et à talon bilobé important, élargi dans sa partie médiane. Les soies géniculées (*fig*. 10) sont identiques à celles de la forme *procumbens* (*fig*. 9). Épiphyte sur *Corallina* sp.

En tenant compte de la valeur taxonomique accordée aux caractères tirés de l'opercule et des soies géniculées du segment thoracique I (Caullery et Mesnil, Bergan), nous confirmons la validité spécifique de *S. tridentatus* Levinsen, réservons le nom de *S. borealis* Daudin pour les formes à opercule aplati, à talon réduit et à peine bilobé, décrivons *S. umbilicatus* n. sp. à opercule infundibuliforme et *S. inornatus* n. sp. caractérisée par un opercule épais à talon dilaté en deux lobes latéraux. Ces quatre espèces sont localisées à différents niveaux de la zone intercotidale. Chacune est ainsi bien définie et déterminée par autant de critères morphologiques particuliers que n'importe quelle autre espèce du sous-genre *Læospira*.

(*) Séance du 15 octobre 1962.
(1) CAULLERY et MESNIL, *Bull. Sc. Fr. Belg.*, 1897, p. 185.
(2) FAUVEL, *Faune de France : Polychètes sédentaires*, 1927.
(3) DASGUPTA et AUSTIN, *Quart. J. micr. Sc.*, 1960, p. 395.
(4) LEVINSEN, *Halvd. Vidensk. Meddel.*, 1883, p. 92.
(5) BERGAN, *Nytt. Mag. Zool.*, 1954, p. 1.
(6) L'HARDY, *Cah. Biol. Mar.*, 1962, p. 115.
(7) HOGLUND, *Zool. Bid.*, 1952, p. 261.

(*Station Biologique de Roscoff.*)

ZOOLOGIE. — *Le tubercule anal et le fonctionnement de l'intestin postérieur des* Archæidæ (*Aranéides*). Note de M. **Roland Legendre**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La structure du tubercule anal et le fonctionnement de l'intestin postérieur (phénomène de défécation) n'ont été que peu étudiés chez les Araignées. On connaît en gros la structure anatomique du tubercule anal, mais nos connaissances sont restreintes en ce qui concerne le mécanisme même de la libération des déchets; on sait cependant que cette dernière apparaît comme un phénomène réflexe dû, fort vraisemblablement, à l'absorption de nouveaux aliments ou à des excitations psychiques [J. Millot, 1926 (1); J. Millot, 1949 (2); A. Kaestner, 1956 (3)].

L'étude anatomique de trois espèces d'*Archæidæ* endémiques à Madagascar (*Archæa workmani, A. vadoni, A. gracilicollis*) nous a permis de préciser, d'une part la structure de l'intestin postérieur et du tubercule anal et de saisir, d'autre part, le mécanisme de la défécation réflexe chez ces Aranéides.

La poche cloacale des *Archæa* reçoit les produits de digestion du chylenteron et aussi des déchets variés d'origine excrétrice, drainés par les tubes de Malpighi. Les produits de déchets s'accumulent en une masse occupant souvent la totalité de la lumière cloacale. Au niveau du passage à l'intérieur du tubercule anal, la lumière cloacale se rétrécit considérablement et débouche dans un conduit chitineux d'origine ectodermique formé d'un replis de la partie apicale du tubercule anal, cette formation correspond au très court segment de l'intestin postérieur. Cette partie chitinisée est rejetée lors de l'exuviation.

Le tubercule anal (*A. workmani*) est un petit cône de quelques 6/10 de millimètre s'élevant en arrière du groupe des filières. Ce mamelon est rendu turgescent par la présence de sang qui baigne la partie externe du segment postérieur de l'intestin; en dehors des phyllotrachées et du cœur, c'est le seul endroit de l'opisthosoma où se rencontre une telle accumulation sanguine.

Chez les trois espèces d'*Archæa* étudiées, l'anatomie du tubercule montre les mêmes trois composants :

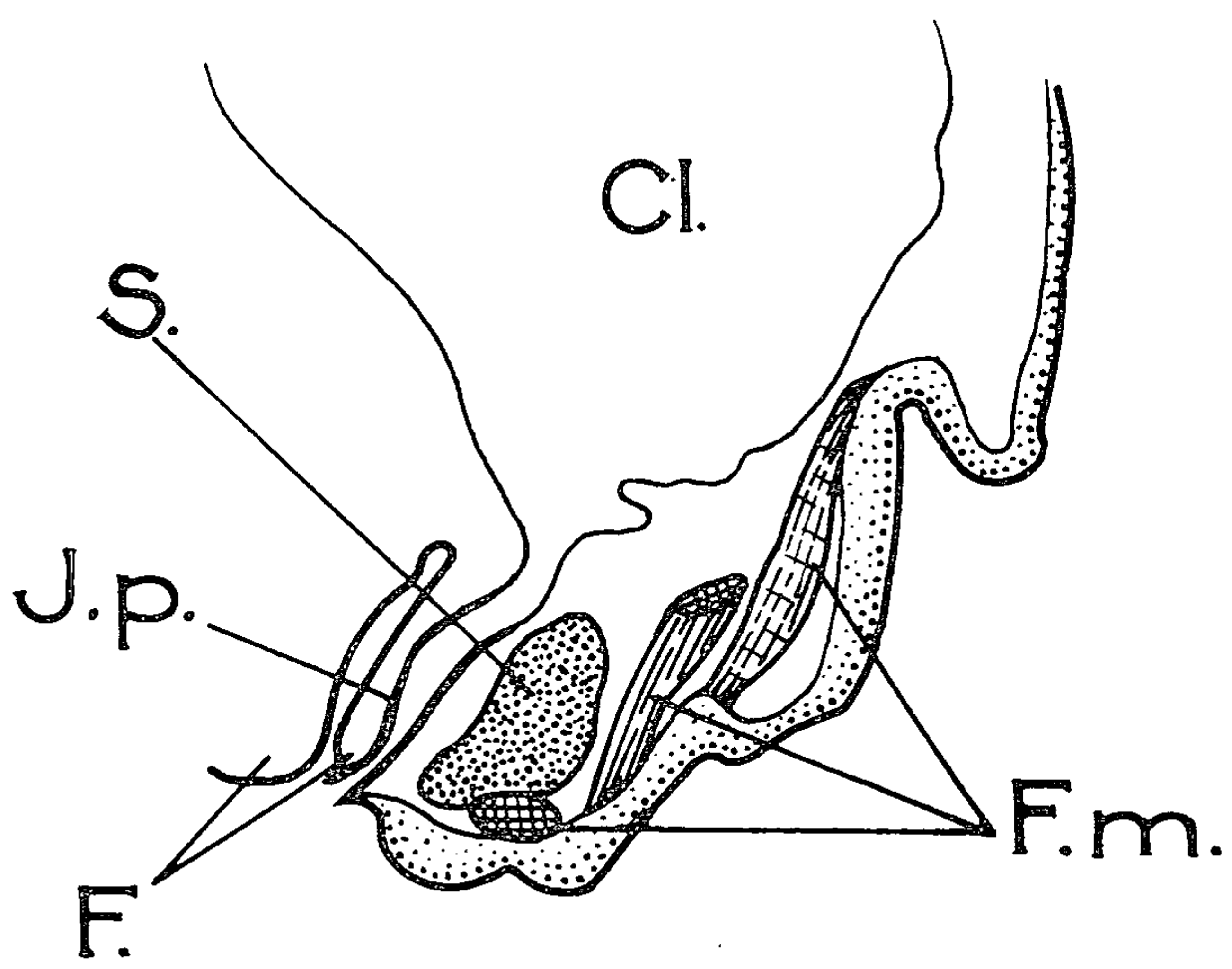
1° L'intestin postérieur, presque accolé aux filières, et qui sur des coupes horizontales montre un aplatissement dans le sens transversal.

2° En arrière de l'intestin postérieur se trouve un faisceau musculaire circulaire : le faisceau anal impair.

3° De part et d'autre de l'intestin, un peu en arrière de celui-ci, se place une série de faisceaux musculaires ramifiés : les faisceaux anaux pairs.

Enfin, nous rappelons que les lacunes entre ces différents organes sont comblées par de l'hémolymphe.

L'ouverture de la lumière de l'intestin postérieur se fait essentiellement par le jeu de la contraction ou de la dilatation des faisceaux musculaires pairs; en se relâchant, ces muscles permettent l'éjection des matières de déchets contenues dans la poche cloacale; en effet, leur relâchement provoque une augmentation de la lumière de l'intestin postérieur; lors de la contraction de ces muscles, les deux parois (dorsale et ventrale) de l'intestin postérieur sont intimement soudées l'une à l'autre, empêchant l'écoulement des matières fécales.



Coupe transversale schématisée du tubercule anal d'*Archæa workmani* (Cl, poche cloacale; Ip, intestin postérieur; F, filières; F. m., faisceaux musculaires (un impair, deux pairs); S, rang).

En se comprimant les faisceaux musculaires anaux pairs rabattent vers l'avant toute la partie postérieure du tubercule anal, soudant intimement les deux lames de l'intestin postérieur chitinisé et bloquant ainsi hermétiquement le conduit.

Malgré nos recherches, une innervation quelconque de ces faisceaux musculaires n'a pu être mise en évidence, il convient de noter cependant que les techniques histologiques utilisées (fixation au Bouin et au Duboscq-Brasil) ne paraissent pas particulièrement appropriées à l'étude du système nerveux.

Lors de la libération du fil de soie par les filières, le mécanisme d'occlusion de la partie terminale du tube digestif joue en sens inverse; le travail des muscles appendiculaires orientateurs des filières comprime les deux parois de l'intestin postérieur par une pression sur la face antérieure et empêche tout écoulement des matières de déchets contenues dans la poche cloacale.

Le mécanisme même de la défécation chez les *Archæa* (et fort vraisemblablement chez la plupart des Aranéides) peut être interprété de plusieures manières différentes :

— ce mécanisme peut être d'origine purement « mécanique »; lorsque le fonctionnement des différents segments du tube digestif pousse vers l'arrière le bol digestif, la pression des aliments et des excreta peut contrebalancer la force de rétention des muscles du tubercule anal et provoquer la défécation;

— le relâchement réflexe de la musculature formant occlusion (relâchement réflexe observé d'ailleurs chez la plupart des Aranéides) laisse supposer l'action de médiateurs chimiques véhiculés dans le sang, ces médiateurs provoqueraient par leur présence le relâchement des faisceaux musculaires du tubercule anal; cependant, ces substances n'ont pu être mises en évidence à l'heure actuelle; on peut supposer que leur action serait relaxante sur la musculature du tubercule anal, mais constrictive sur la paroi cloacale. De telles substances doivent exister chez les Aranéides, plus précisément à l'approche de la mue, époque où se prépare le grand bouleversement hypodermique lié à l'exuviation et où les Araignées vident littéralement leur intestin; ces substances pourraient être aussi impliquées dans le phénomène d'accélération des battements cardiaques, lié lui aussi au mécanisme de la mue. La présence de lacunes sanguines en arrière de l'intestin terminal serait assez favorable à cette hypothèse.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) Suppl. *Bull. biol. France et Belgique*, 8, 1926, 238 pages.

(2) *Aranéides*, in P.-P. Grassé, *Traité de Zoologie*, 6, Masson, Paris.

(3) *Araneæ*, in *Lehrbuch der speziellen Zoologie*, Fischer, Jena.

(*Laboratoire de Zoologie et Biologie générale de l'Université de Madagascar, Tananarive.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les tissus mésodermiques dorsaux exercent-ils une action attractive sur les gonocytes primordiaux situés dans l'endoderme, chez l'embryon du Crapaud commun* Bufo bufo *L. (Amphibien Anoure)?* Note (*) de M. **Jean-Daniel Gipouloux**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que, chez les Amphibiens Anoures, les gonocytes primordiaux sont situés précocement dans l'endoderme, puis qu'ils émigrent hors de celui-ci et colonisent enfin les crêtes génitales. Leur migration est-elle dirigée par des facteurs d'origine endodermique ou, au contraire, soumise à des facteurs attractifs d'origine axiale (cordomésoderme dorsal)? Afin de répondre à cette question, on peut imaginer une expérience dans laquelle, chez le jeune embryon (neurula), les organes dorsaux seront supprimés. Selon que les gonocytes émigreront alors en direction dorsale, ou non, l'une ou l'autre hypothèse pourra être retenue. Ce type d'expérience a été abandonné; la survie de l'embryon privé de ses organes dorsaux est trop courte pour que nous soyons suffisamment renseigné sur l'évolution des gonocytes primordiaux. Aussi, a-t-on employé la technique de parabiose, qui assure une survie prolongée de l'embryon opéré.

Nous avons utilisé les embryons du Crapaud commun (*Bufo bufo* L.). On prélève, dans la région ventrale de deux jeunes neurulas, au stade II_{11} de Cambar et Gipouloux ([2]), un lambeau d'ectoderme et de mésoderme sous-jacent. Les embryons sont ensuite maintenus en contact au niveau de cette plaie ventrale. Après quelques heures, ils sont parfaitement soudés (*fig.* A). Dès qu'ils ont atteint le stade III_1 (bourgeon caudal), on pratique le deuxième temps de l'opération. On excise la tête et la région dorsale du corps (comprenant le tube neural, la corde, les myotomes et les uretères primaires) de l'un des deux embryons du couple parabiotique (*fig.* B). Nous appelons conventionnellement « larve partielle », l'embryon du couple qui a subi l'excision précédente. Cette larve partielle est, en fait, réduite au massif endodermique recouvert d'ectomésoderme latéral.

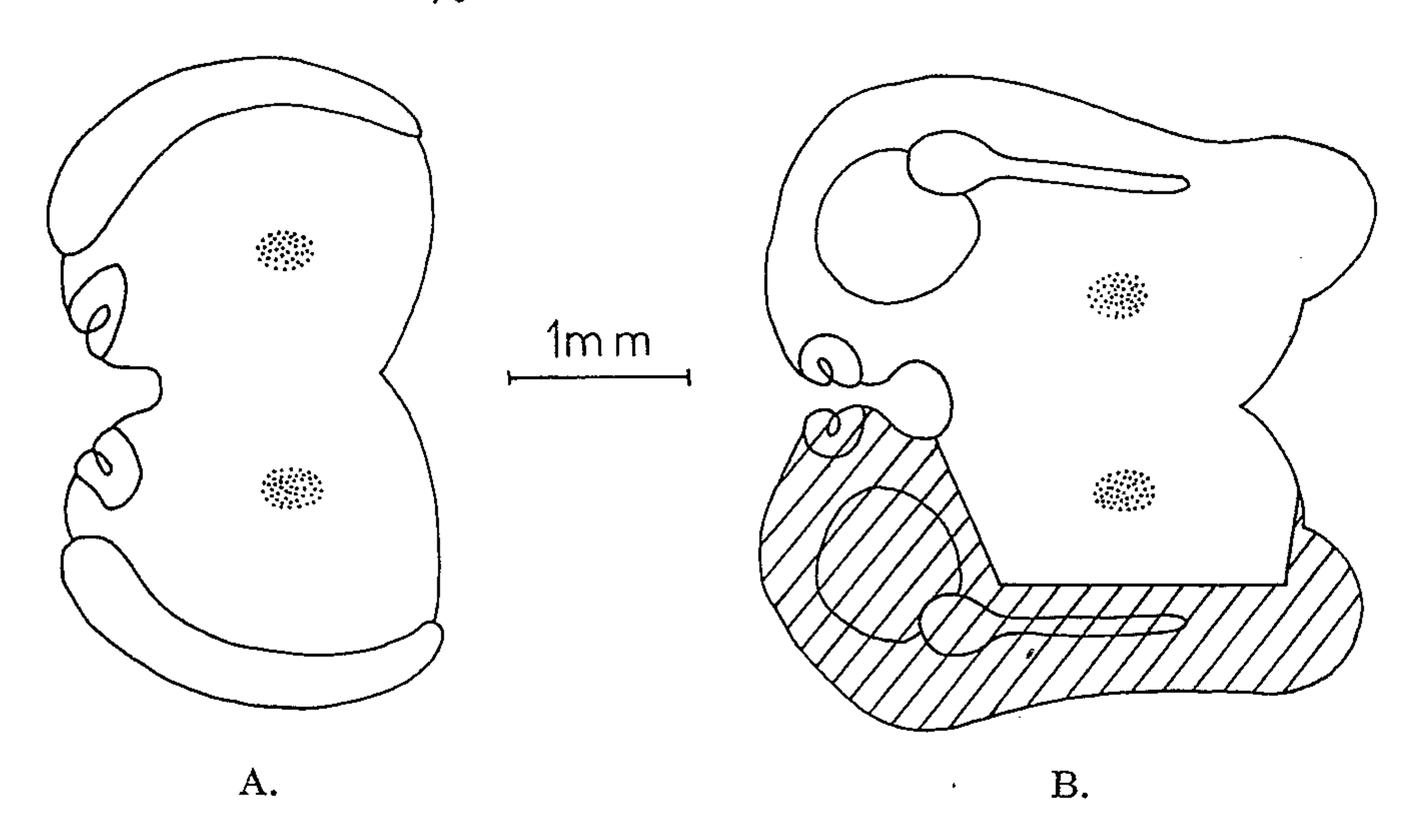
Résultats. — Les animaux sont fixés au stade IV_2 (environ 8 jours après l'opération), stade auquel les gonocytes primordiaux ont colonisé les crêtes génitales, chez les témoins. L'opération provoquant de graves traumatismes, peu d'opérés ont atteint ce stade et nous n'avons pu observer qu'un petit nombre d'animaux.

L'endoderme de la larve partielle est confondu avec celui de la larve porteuse et contribue à l'édification d'un tube digestif unique. On ne peut attribuer aucune différenciation organique particulière à la larve partielle.

Les tissus de celle-ci (ectoderme et mésoderme latéral) ne contiennent aucun gonocyte primordial.

Les modifications de l'appareil génital de la larve porteuse sont importantes. Elles concernent l'étendue antéro-postérieure des crêtes génitales et de la région fertile (région de la crête génitale contenant des gonocytes primordiaux) d'une part, le nombre des gonocytes primordiaux d'autre part.

Les crêtes génitales sont plus longues que celles des larves témoins (650 contre 430 μ, soit un allongement d'environ 150 %). La région fertile est, elle aussi, nettement plus étendue : 650 contre 330 μ, soit un allongement d'environ 200 %.



A. B.

Enfin, le nombre moyen des gonocytes situés dans les crêtes génitales est plus important que chez les animaux témoins : 39, au lieu de 24 chez ceux-ci, soit une augmentation d'environ 150 %.

Conclusions. — Bien que le petit nombre d'animaux observés limite pour le moment la valeur de nos résultats, quelques remarques peuvent être faites.

La présence d'un massif endodermique surnuméraire semble bien avoir pour conséquence un notable allongement de la crête génitale. Parallèlement à ce phénomène, on observe l'allongement de la région fertile, c'est-à-dire une répartition antéro-postérieure plus étendue des gonocytes primordiaux. Il est possible d'espérer que, par des expériences de ce type, on réussisse à dérégler les facteurs, encore inconnus, responsables de la régionalisation des structures génitales.

L'augmentation du nombre des gonocytes primordiaux dans la larve porteuse est vraisemblablement due à un apport de gonocytes primitivement situés dans la larve partielle. Ce fait impliquerait que la migration des gonocytes est soumise à des facteurs attractifs d'origine dorsale, puisqu'ils auraient émigré en direction opposée si l'embryon qui les contenait était resté intact. Leur migration dans l'endoderme et la direction de cette migration ne sont donc pas soumises à des facteurs étroitement régionaux

d'origine strictement endodermique. L'action attractive des organes dorsaux s'étendrait, dans le cas expérimental présent, à une partie seulement des gonocytes de la larve partielle (la moitié environ). Les gonocytes situés en dehors de cette « zone d'attraction » émanée de l'embryon intact resteraient inclus dans l'endoderme originel. Leur sort ne peut être précisé encore; nous n'avons pas pu les retrouver.

Des observations, effectuées sur quelques larves de Rainette (*Hyla arborea* Boett.) opérées selon la même technique, semblent confirmer les hypothèses avancées ci-dessus. Nous espérons apporter prochainement des résultats plus solides, établis sur un grand nombre d'animaux.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4081.

(2) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, (2), 1956, p. 198-217.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PHYSIOLOGIE. — *Présence de nucléotide sulfate dans la paroi de l'aorte.* Note de M. **Jacques Picard**, M[lles] **Annick Gardais** et **Monique Laccord**, présentée par M. Léon Binet.

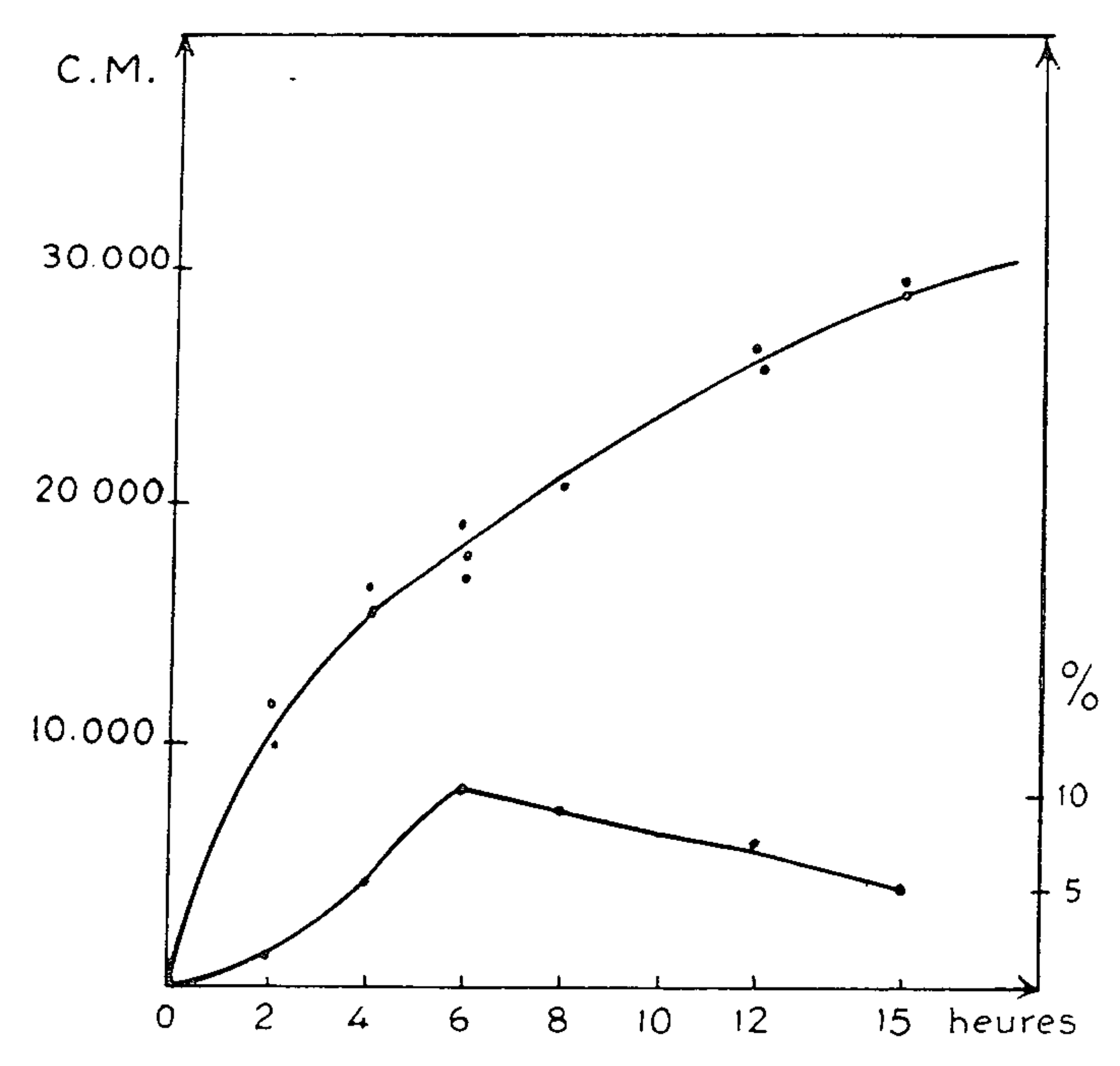
La paroi de l'aorte comme le cartilage incorporent rapidement *in vivo* et *in vitro* le radiosulfate dans les mucopolysaccharides. Par des techniques d'incubation de coupes ou d'homogénats de ces tissus en présence de ^{35}S, divers auteurs montrent que cette incorporation est de nature enzymatique [(1), (2)] et des mécanismes sont décrits qui impliquent la participation de nucléotides sulfates à ces réactions de transfert [(3), (4)].

Nous avons recherché si de tels sulfodérivés des nucléotides sont présents dans la paroi de l'aorte.

Des lots de 20 à 30 rats âgés de 10 jours reçoivent 150 μC de ^{35}S par voie intrapéritonéale. Les aortes des rats sont prélevées à des temps variant de 1 à 24 h après l'injection, et l'ensemble média-intima, finement broyé, est extrait par l'acide perchlorique 0,8 N à 0°. Après élimination du perchlorate sous forme de sel de potassium, les nucléotides de l'extrait sont absorbés sur colonne de charbon Norit activé, élués par un mélange d'éthanol et d'ammoniaque et, après concentration de l'éluat; identifiés par chromatographie sur papier dans les systèmes de solvants acide isobutyrique/ammoniaque (5) et éthanol-acétate d'ammonium 1 M pH 7,5 (6), ou par électrophorèse sur papier (7). Dans d'autres essais, les nucléotides de l'extrait perchlorique sont soumis à une chromatographie sur colonne de Dowex 1×2 et élués dans le système NaCl-HCl selon Strominger [(8), (9)]. La radioactivité et la teneur en nucléotides (par spectrophotométrie) sont déterminées sur chacune des diverses fractions éluées. Le ^{35}S total fixé par la paroi de l'aorte est déterminé par les techniques usuelles (1).

La présence de radiosulfate est décelée dans les nucléotides acidosolubles extraits de l'aorte. La teneur en radiosulfate des fractions éluées du charbon, passe par un maximum 6 h après l'injection et reste élevée durant les 6 h suivantes (*fig.*). Au contraire, la teneur maximale en radiosulfate des mucopolysaccharides s'observe plus tardivement (20 à 24 h après l'injection chez les mêmes lots de rats). La teneur en radiosulfate des nucléotides est quatre fois plus faible chez des rats âgés de deux mois. Par chromatographie sur papier et électrophorèse, on individualise parmi les nucléotides de l'extrait, un dérivé présentant les mêmes constantes chromatographiques et électrophorétiques que l'uridine diphosphogalactosamine acétate sulfate (UDP-Gal-N-Ac-S) préparé à partir de l'oviducte de poule (4) : R_f (isobutyrate AmOH) $= 0{,}20$; $R_{SO_4} = 0{,}60$. Mobilité tampon citrate pH 4,5-30 V/cm : $M_{ATP} = 1{,}10$. L'hydrolyse en milieu HCl 0,01 N (10 mn) libère de l'UDP et en milieu HCl, 12 h à 100° libère de l'UMP, du sulfate ^{35}S et de la galactosamine.

L'UDP-Gal-Nac-S est encore isolé par chromatographie sur Dowex 1 × 2 dans la fraction comprise entre HCl 0,3 N et HCl 0,5 N. Sur un total de 90 à 100 μM de nucléotides pour 100 g d'aorte, évalué par chromatographie (valeur voisine de celle donnée par Mandel et Kempf) [10], on retrouve 4 μM d'UDP-Gal-N-Ac-S. L'activité spécifique maximale au bout de 6 h varie



^{35}S fixé par gramme d'aorte (en coups par minute) et pourcentage ^{35}S des extraits nucléotidiques/^{35}S total.

entre 15 000 et 25 000 coups/mn pour 1 μM. Des traces seulement de phosphoadénosine phosphosulfate (PAPS) sont retrouvées, identifiées par chromatographie bidimentionnelle [7].

La présence d'UDP-Gal-N-Ac-S dans l'aorte peut encore être prouvée en incubant *in vitro* de l'aorte d'embryon de veau en présence de ^{35}S (sans ATP) à 37° : 2 h. On obtient de l'UDP-Gal-N-Ac-S (^{35}S). La signification de ce nucléotide dans la biosynthèse des mucopolysaccharides sulfates reste à préciser.

(1) H. Böström, *Ark. F. Kemi*, 6, 1953, p. 43.
(2) H. Hilz et D. Uterman, *Biochem. Z.*, 332, 1960, p. 376.
(3) F. D'Abramo et F. Lipmann, *Biochim. Biophys. Acta*, 25, 1957, p. 211.
(4) S. Suzuki et J. Strominger, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 257.
(5) H. A. Krebs et R. Hems, *Biochim. Biophys. Acta*, 12, 1953, p. 172.
(6) A. Paladini et I. F. Lenoir, *Biochem. J.*, 51, 1952, p. 426.
(7) J. Picard, *J. Chromatography*, 7, 1962, p. 223.
(8) J. Strominger, *Biochim. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 283.
(9) J. Strominger, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 1388.
(10) P. Mandel et E. Kempf, *Biochim. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 184.

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Dispositif simple d'enregistrement électrophysiologique par télémesure.* Note (*) de MM. **Paul Gogan** et **Pierre Buser** présentée par M. Maurice Fontaine.

Ces dernières années ont vu se développer, grâce aux transistors autorisant une miniaturisation poussée, les techniques d'enregistrement des phénomènes bioélectriques à distance sans liaison fil, par émetteur-récepteur; les solutions pratiques proposées pour ces télémesures sont actuellement nombreuses [([1]) à ([7])] diversement, adaptées d'ailleurs aux exigences de l'analyse électrophysiologique. Le dispositif que nous décrivons ici, tout en présentant des qualités techniques parfaitement acceptables, offre l'avantage d'être réalisable avec un matériel courant et peu onéreux; une comparaison avec les données accessibles de la littérature nous a d'autre part montré qu'il était parmi les appareils les moins encombrants actuellement réalisés.

Le schéma de l'émetteur est fourni par la figure 1. L'oscillateur H. F., montage Hartley équipé d'un transistor AFZ 12 ([8]), émet sur une fréquence donnée de la bande FM de radiodiffusion (87-108 MHz). Une diode au

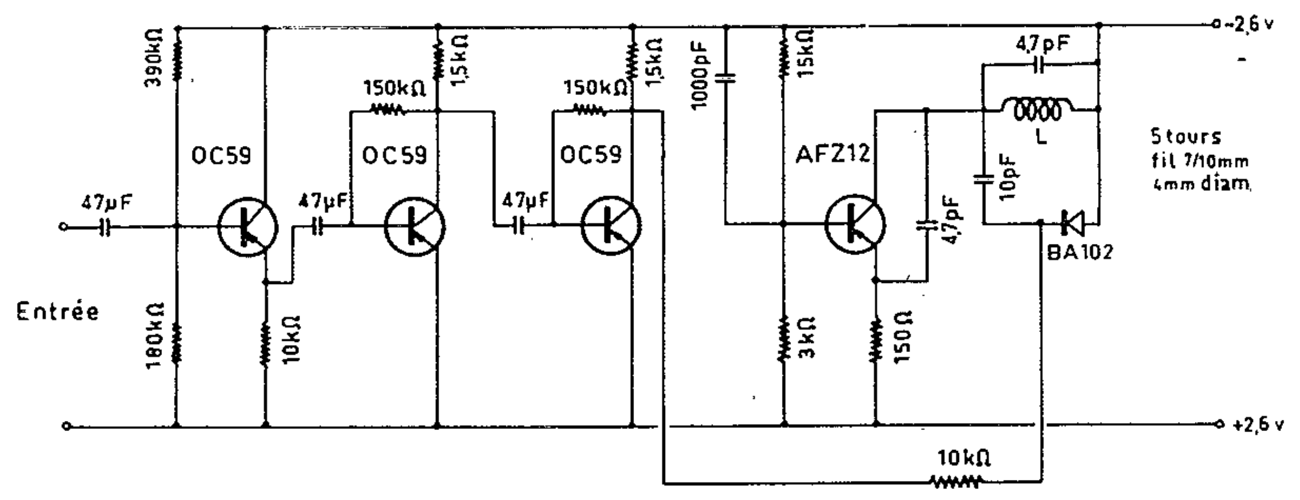


Fig. 1. — Schéma du dispositif émetteur.

silicium BA 102 (dont la capacité dépend de la tension) est branchée en parallèle sur le circuit oscillateur et permet de moduler en fréquence l'émetteur. L'amplificateur modulateur utilise trois transistors OC 59 dont le premier, monté en « collecteur commun » sert à élever l'impédance d'entrée du système, les deux autres procurant un gain total de 1000. Chaque étage de l'amplificateur est stabilisé en température par une contre-réaction collecteur-base ([8]), le couplage entre étages se faisant par des condensateurs subminiature au tantale de 47 μF. Le collecteur du troisième OC 59 est connecté directement, à travers une résistance de 10 kΩ, à la diode modulatrice BA 102.

L'alimentation (2,6 V) est obtenue en mettant en série deux piles au mercure Mallory (pour prothèse auditive) : on prendra selon les cas, soit des éléments RM 625 (autonomie : 50 h), soit des éléments RM 400 (autonomie : 16 h).

Caractéristiques de l'émetteur. — Impédance d'entrée : 150 kΩ; bande passante : 0,8 Hz à 20 kHz ± 1 dB; bruit de fond : équivalent à un signal de 5 μV pour une charge de 100 kΩ à l'entrée et à un signal de 0,2 μV avec entrée en court-circuit; volume : 3,5 ml; poids : 6,5 g avec piles RM 400 ou 12,5 g avec piles RM 625.

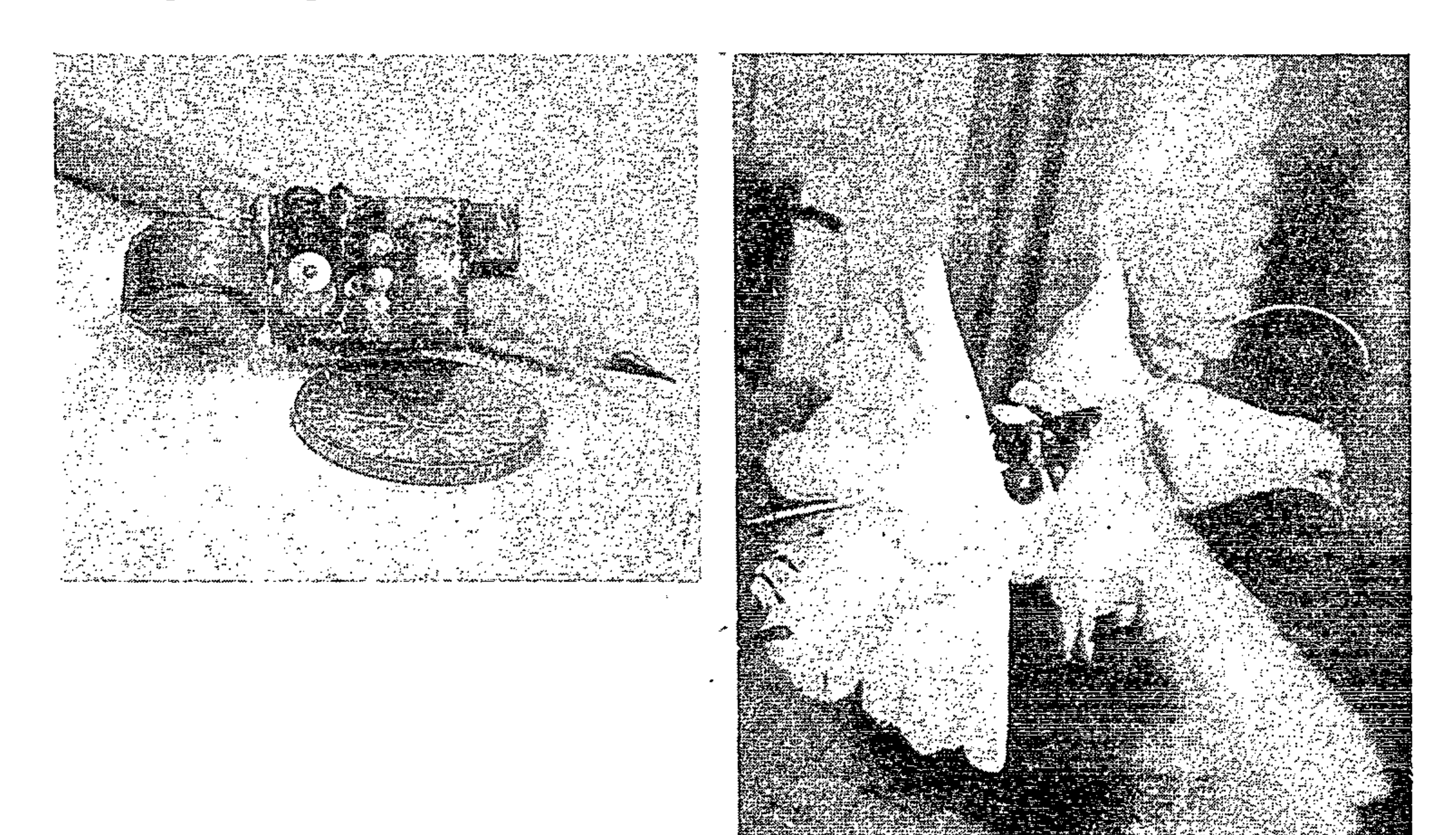


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Photographie de l'émetteur.
Échelle donnée par un crayon et une pièce de 1 NF.

Fig. 3. — Pigeon photographié en vol, porteur de deux émetteurs et de deux alimentations.
Noter la liaison par fil avec les électrodes de dérivation (prise crânienne).

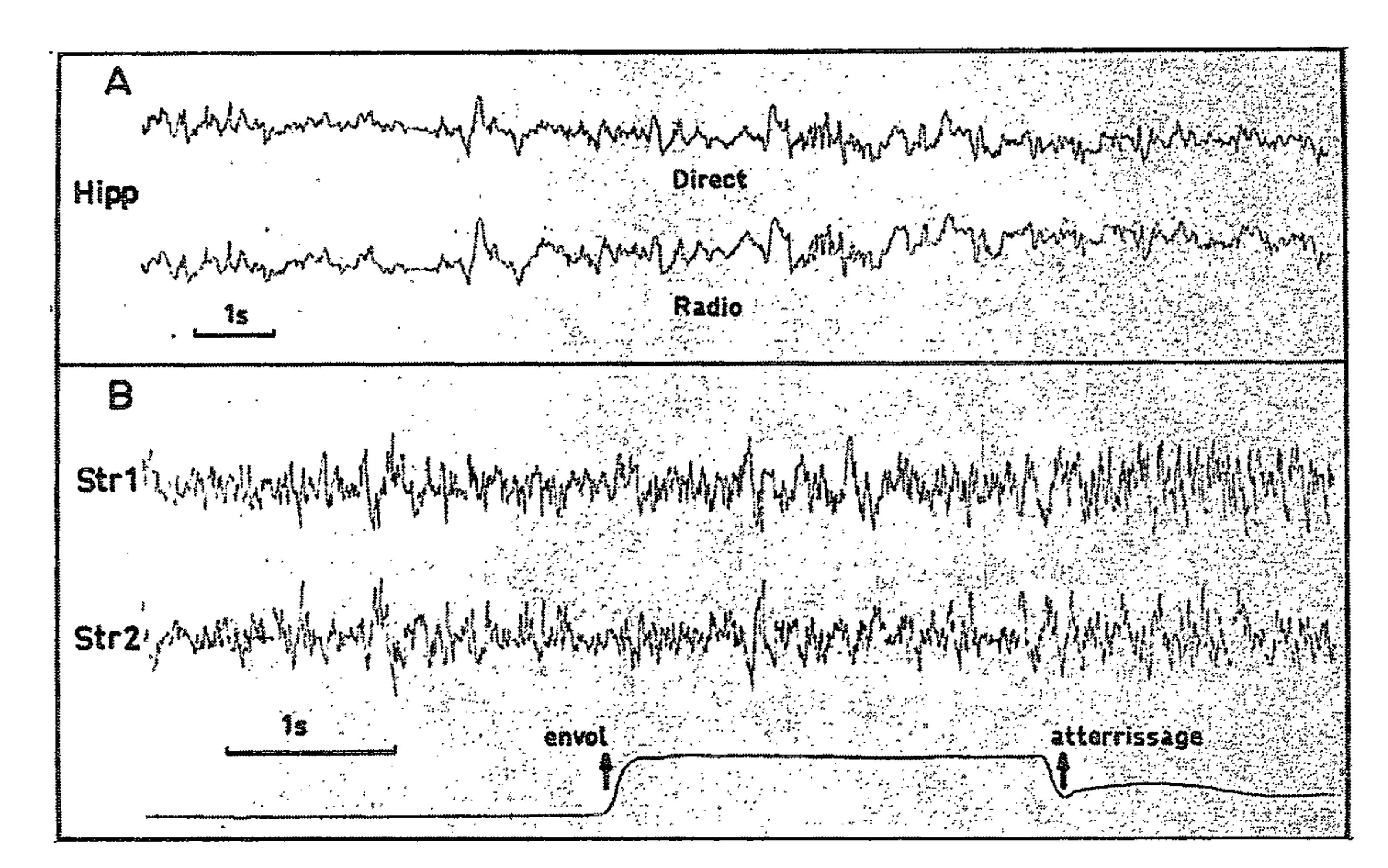


Fig. 4. — Exemples de tracés recueillis avec le dispositif décrit (*voir* texte).

L'aspect de l'émetteur complet (avec son alimentation) est visible sur la figure 2, tandis qu'un exemple de sa mise en place sur l'animal l'est sur la figure 3.

La réception s'effectue sur un « tuner » à modulation de fréquence du commerce (E. S. A. R. T.) connecté à une antenne dipôle (deux brins de 0,75 m). Le signal après détection est finalement appliqué à un oscilloscope ou à un scripteur à plume. Bien qu'aucune antenne ne soit utilisée à l'émission, la portée obtenue atteint néanmoins une trentaine de mètres.

La figure 4 donne deux exemples relatifs à l'utilisation d'un tel montage. On note en 4 A, la parfaite similitude des tracés de l'hippocampe du Lapin (Hipp) recueillis, l'un par fil, l'autre grâce au dispositif de télémesure. En 4 B il est réalisé sur le Pigeon un enregistrement simultané à l'aide de deux dispositifs identiques émettant chacun sur une longueur d'onde différente. L'activité est recueillie par électrodes implantées permanentes en deux points du striatum (Str 1, Str 2) au cours du vol de l'animal (*fig.* 3). On note que, à condition d'assurer des liaisons électrodes-émetteurs par fil de qualité convenable, l'ensemble ne donne qu'une proportion très restreinte d'artefacts de mouvement. La limitation actuelle du système réside dans l'impossibilité d'utiliser des électrodes à impédance élevée (microélectrodes). Toutefois son faible encombrement laisse une certaine latitude pour l'aménagement, à son entrée, d'un adaptateur d'impédance.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) D. E. Thomas et J. M. Klein, *Electronics World*, 63, 1960, p. 42.

(2) O. L. Gold et W. J. Perkins, *Electronics Eng.*, 31, 1959, p. 337-339.

(3) H. W. Shipton, *E. E. G. clin. Neurophysiol.*, 12, 1960, p. 922-924.

(4) W. Baust, R. von Baumgarten et K. A. Hellner, *Pflüg. Arch. ges. Physiol.*, 272, 1961, p. 400-406.

(5) H. Fischler, B. Blum, E. H. Frei et M. Streifler, *E. E. G. clin. Neurophysiol.*, 13, 1961, p. 807-812.

(6) A. Kamp et W. Storm Van Leeuwen, *E. E. G. clin. Neurophysiol.*, 13, 1961, p. 803-806.

(7) C. J. Sperry Jr, C. P. Gadsen, C. Rodriguez et L. M. N. Bach, *Science*, 134, 1961, p. 1423.

(8) *Application des transistors à jonction* (*La Radiotechnique*, Paris).

(*Laboratoire de Neurophysiologie comparée,*
Faculté des Sciences, Paris.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Influence de la nutrition sur la reproduction chez* Eisenia fœtida. Note (*) de Mme **Henriette Herlant-Meewis**, transmise par M. Paul Brien.

Lorsque des *Eisenia fœtida* mûrs sexuellement sont mis à jeun, la ponte s'arrête instantanément. L'appareil génital subit une réduction débutant par le blocage de la méiose. La réactivation des phénomènes sexuels peut se produire, soit en renourrissant les vers, soit, spontanément, chez des individus à jeun, ce qui laisse supposer l'intervention de facteurs indépendants de la nutrition et qui pourraient être de nature neurhormonale.

Lorsque des *Eisenia fœtida* adultes, pondant activement, sont placés sur du papier lintex mouillé, la ponte s'arrête instantanément. Si le jeûne se poursuit, le poids et la taille se réduisent progressivement et les caractères sexuels externes s'estompent. Après trois mois de jeûne, les vers ont repris un aspect impubère [M. Avel ([1]) et H. Herlant-Meewis ([3])]. S'ils sont renourris, leur taille s'accroît rapidement, les caractères sexuels externes réapparaissent et la ponte recommence sans qu'un nouvel accouplement soit nécessaire. Au cours de ces phénomènes, les deux tractus génitaux subissent d'importantes modifications. Le premier phénomène qui se manifeste est l'arrêt instantané de la méiose spermato- et ovogénétique. On sait que chez les Oligochètes terricoles, les testicules libèrent des groupes de spermatogonies qui poursuivent leur évolution dans le cœlome ou dans les vésicules séminales. C'est là que, dès la mise à jeun, les spermatocytes de premier ordre sont bloqués tandis que les cellules qui ont accompli leur division méiotique continuent normalement leur évolution. Après un certain temps de jeûne, les vésicules séminales et le cœlome ne renferment plus que des spermatogonies et des spermatocytes de premier ordre d'une part et, d'autre part, de très nombreux spermatozoïdes en voie d'histolyse et de phagocytose par les amœbocytes.

Après deux ou trois mois de jeûne, les vésicules séminales et le cœlome sont pratiquement vides, il n'y subsiste que des gonies et des spermatocytes de premier ordre. En même temps, la multiplication des cellules germinales s'interrompt dans le testicule qui, dès lors, ne débite plus de gonies dans le cœlome.

En ce qui concerne l'appareil génital femelle, on sait que la préméiose se produit normalement dans les jeunes oocytes localisés dans la région proximale de l'ovaire. Les oocytes ayant achevé leur croissance s'alignent dans la zone distale; libérés dans le cœlome, ils s'emmagasinent dans les ovisacs où se poursuit la première division de maturation.

Le jeûne a pour effet de bloquer la préméiose des jeunes oocytes et, par conséquent, leur accroissement, d'arrêter la division des cellules germinales et de provoquer l'histolyse des oocytes arrivés au terme de leur croissance. Cette destruction atteint aussi bien les oocytes situés dans les ovisacs,

ce qui explique l'arrêt de la ponte, que ceux qui se trouvent encore alignés dans l'ovaire. A ce niveau, les amœbocytes qui se mêlent à des cellules thécales en prolifération constituent un gros amas de cellules riches en inclusions que nous avons appelé « corps d'involution ». Fort irrigué, il fait penser à un « corps jaune » et il pourrait peut-être jouer un rôle endocrine.

Si le jeûne se prolonge, le corps d'involution se disloque et tombe dans le cœlome, l'ovaire ne renferme plus alors que de petits oocytes. En même temps, les pavillons des spermiductes et des oviductes se réduisent et l'appareil génital entier a repris un aspect impubère. Seule, la présence de grands réceptacles séminaux renfermant des spermatozoïdes normaux et celle de nombreux phagocytes dans les segments génitaux témoignent de ce que le ver était précédemment adulte.

Lorsque les Oligochètes sont replacés dans du terreau, la méiose est immédiatement débloquée et les cellules germinales recommencent à se multiplier. Les vésicules séminales s'enrichissent ainsi de nouvelles gonies et les spermatocytes de premier ordre reprennent leur évolution.

Dans les ovaires, les jeunes oocytes recommencent à apparaître et à croître et les corps d'involution sont éliminés dans le cœlome. En quelques semaines l'appareil génital redevient normal et la ponte recommence.

Au cours de la réactivation, des anomalies peuvent se produire, telles la transformation des testicules en ovotestis, phénomènes dont nous parlerons ailleurs.

Enfin, dans un certain nombre de cas, nous avons observé une réactivation spontanée de l'appareil génital chez des individus restés à jeun.

Ceci pose la question des facteurs auxquels il faut attribuer l'activation du tractus génital, question importante, car beaucoup d'Oligochètes entrent annuellement en diapause sexuelle.

La nutrition est certainement nécessaire pour régulariser le déroulement des phénomènes sexuels, mais elle ne paraît pas indispensable pour les déclencher dans un tractus au repos. Des facteurs neurhormonaux, sur lesquels nous avons insisté lors de nos expériences d'extraction de ganglions nerveux [H. Herlant-Meewis (2)] interviennent sûrement, ils sont actuellement à l'étude.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) M. Avel, *Bull. Biol. France Belg.*, 63, 1929, p. 149-318.

(2) H. Herlant-Meewis, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 87, 1956-1957, p. 151-182.

(3) H. Herlant-Meewis, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 89, 1958-1959, p. 281-336.

BIOLOGIE. — *Sur la distribution de l'anomalie* P *chez la Grenouille verte* (Rana esculenta *L.*). Note (*) de M. **Jean Rostand**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

J'ai signalé, dès 1952, que, dans des étangs voisins de Concarneau (étangs de Trévignon ou de Penloc'h), la population des Grenouilles vertes (*Rana esculenta* L.) comptait un nombre très élevé de sujets anormaux. L'anomalie — que j'ai désignée sous le nom d'anomalie P — se présente comme extrêmement polymorphe, ses manifestations pouvant aller de la présence d'un orteil surnuméraire (polydactylie simple) à des malformations profondes du squelette des membres antérieurs et postérieurs, avec multiplication anarchique des pièces osseuses (parfois, jusqu'à trente petits orteils atypiques à chaque pied). Les sujets gravement affectés périssent toujours, au moment de la métamorphose ou peu après. La proportion des exemplaires anormaux est très variable d'une année à l'autre (25 % en 1960, 80 % en 1961, 1 % en 1962); et, de même, la proportion des formes graves par rapport aux formes légères (de 5 à 40 %). L'anomalie n'est pas héréditaire : elle constitue une variation phénotypique, à déterminisme exogène. On n'a pu, jusqu'ici, en reconnaître les causes, mais il y a lieu de soupçonner l'action tératogène d'un virus, hypothèse qui paraît en accord avec les faits observés : caractère endémique de l'anomalie; grande variabilité du taux de fréquence dans la population; accentuation très inégale du syndrome, qui pourrait être due à la précocité plus ou moins grande de l'infection ([1]).

Le but de la présente Note est d'attirer l'attention sur la distribution relativement large de cette anomalie, qui, après avoir été retrouvée, en France, dans l'Indre et dans la Loire, ainsi qu'en Hollande, en Suisse et en Allemagne, vient d'être décelée en plusieurs points du département des Landes, à la suite d'une patiente enquête menée par M. Pierre Darré. Celui-ci a, en effet, récolté, en ces derniers mois, un bon nombre de têtards anormaux, dans trois étangs (étang de Soustons, étang de Léon, étang d'Aureilhan), assez éloignés l'un de l'autre, l'étang de Léon se trouvant à une dizaine de kilomètres au Nord de celui de Soustons, et l'étang d'Aureilhan à une quarantaine de kilomètres au Nord de celui de Léon. Tous trois sont proches du littoral atlantique.

La proportion des têtards atteints, dans ces étangs landais, était d'environ 10 %; ils sont, dans l'ensemble, moins sévèrement atteints que ne le sont, en certaines années, ceux du Finistère et même ceux de l'Indre.

On est fondé à penser que l'anomalie P, beaucoup plus répandue que nous ne le supposions au début de nos recherches, doit jouer un rôle non négligeable dans la vie de l'espèce *Rana esculenta*. Quand les sujets gravement touchés forment (ainsi qu'il arrive assez souvent) un tiers des

anormaux, et que la proportion de ces derniers atteint 80 % de la population totale, c'est plus d'un quart des larves qui périssent à la métamorphose. Il n'est d'ailleurs pas exclu que certaines formes moins prononcées de l'anomalie, tout en étant compatibles avec la survie de l'animal, réduisent sa résistance et sa vitalité.

Chez *Rana ridibunda* (très proche, comme on sait, de *Rana esculenta*, dont elle n'est peut-être qu'une sous-espèce), le biologiste soviétique A. A. Woitkevitch a décrit une anomalie très remarquable ([2]), qui existe, à l'état endémique, dans certaines régions de l'U. R. S. S. . Entre cette anomalie et l'anomalie P, il a établi un soigneux parallèle, et certes il existe, entre elles deux, une certaine similitude; mais les différences n'en sont pas moins fondamentales : alors que l'anomalie décrite par A. A. Woitkevitch est presque toujours unilatérale (côté droit) et se limite exclusivement aux pattes postérieures, la bilatéralité est la règle pour l'anomalie P, ainsi que la modification des pattes antérieures chaque fois que l'anomalie est fortement marquée aux pattes postérieures.

Tout comme l'anomalie P, l'anomalie étudiée par l'auteur soviétique est intransmissible à la descendance, et les causes qui la déterminent n'ont pu encore être élucidées. Nous pensons qu'elle doit avoir, elle aussi, une étiologie virale; et sans doute en est-il de même pour les duplications de pattes signalées en Amérique chez *Rana catesbeiana*, pour la polydactylie antérieure que nous avons signalée chez *Rana esculenta* ([3]), et pour la polydactylie antéro-postérieure de *Rana temporaria* ([4]).

Nous ne connaissons pas, jusqu'ici, de virus capables de provoquer des malformations par excès; mais, chez des animaux ayant un pouvoir marqué de régénération, comme les Amphibiens, on peut s'attendre à ce que les effets viraux revêtent un aspect particulier.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

([1]) *Voir* J. ROSTAND, *Bulletin biologique de la France et de la Belgique*, 93, 1959, fasc. 1, et aussi *Les Crapauds, les Grenouilles et quelques grands problèmes biologiques*, Gallimard, 1955.

([2]) *Bull. biol. France et Belgique*, 95, 1961, fasc. 4.

([3]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 336.

([4]) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 329.

(29, *Rue Pradier, Ville d'Avray, Seine et Oise.*)

BIOLOGIE. — *Mise en réserve de calcaire avant la mue chez les Crustacés Amphipodes.* Note (*) de M. **François Graf**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Il existe dans les Amphipodes une mise en réserve du calcium avant la mue. L'importance de ce stockage est en relation avec le mode de vie du Crustacé.

Lors de ses recherches sur la biologie des Amphipodes cavernicoles, R. Husson ([1]) avait constaté que les *Niphargus* éliminaient avant la mue des concrétions (rhomboèdres et sphérolithes) et les avait rapprochées des formations analogues trouvées, dans les cæcums de l'intestin moyen, par A. Gamroth ([2]) chez les *Caprellidæ*, et par O. Nebeski ([3]) chez les *Talitridæ*. O. Nebeski, A. Della Valle ([4]) et R. Husson considéraient qu'elles sont formées de carbonate de calcium, W. B. Spencer ([5]) supposait qu'elles renferment de l'acide phosphorique et L. Bruntz ([6]) affirmait sans preuve qu'elles sont constituées d'urates; selon ces auteurs, ces concrétions sont des produits d'excrétion. R. Husson estimait que ce calcium éliminé avant la mue provient des résorptions du squelette et qu'il n'est donc pas stocké en vue de la consolidation de la nouvelle carapace.

Nous nous sommes proposés d'étudier systématiquement ces concrétions et de rechercher leur signification physiologique. Chez les *Talitridæ* (*Orchestia cavimana* Heller, *O. gammarellus* (Pallas), *Talitrus saltator* (Montagu)) les concrétions sont localisées dans les cæcums (*fig.* 1, 2 et 5) et se présentent sous forme de disques sphérolithiques (*fig.* 6) qui montrent des zones concentriques d'accroissement; ces éléments peuvent se réunir pour former des disques plus importants (*fig.* 7) disposés perpendiculairement à l'axe du cæcum (*fig.* 8). Ces concrétions se dissolvent dans tous les acides avec effervescence : si l'on fait agir sur celles-ci de l'acide chlorhydrique en présence d'eau barytée on obtient un précipité qui nous permet d'identifier le dégagement gazeux à du CO_2. Par cation des acides sulfurique, iodique, picrolonique et chloranilique nous avons obtenu les cristallisations caractéristiques des sels de calcium correspondants. Ces concrétions sont donc composées essentiellement de carbonate de calcium, mais il semble qu'elles renferment en outre une faible proportion de phosphate. Le spectre de diffraction des rayons X sur poudre ne montre qu'un anneau de diffusion avec raie de diffraction très faible aux petits angles, l'état de ce carbonate est sinon amorphe, très peu cristallisé.

Ces concrétions apparaissent durant l'étape D″ 1 [définie par H. Charniaux-Legrand ([7])] et s'accumulent jusqu'à la mue. Aussitôt après l'exuviation, les cristaux les plus proches de l'intestin se dissolvent (*fig.* 5); cette dissolution affectera toutes les concrétions et finalement on

n'observe que des reliquats de cristaux dans la région de confluence des cæcums (*fig.* 9). Le temps nécessaire à cette dissolution s'étend de 2 h à 2 jours (étape A et début B).

Chez les *Gammaridæ* hypogés (*Niphargus virei* Chevreux, *N. aquilex* Schiödte, *N. kochianus* Bate) des sphérolithes apparaissent dans les cæcums postérieurs durant l'étape D″ 1 ou D 2; ils diffèrent de ceux des *Talitridæ* quant à leur structure qui est à la fois concentrique et rayonnante (*fig.* 12), mais ont la même constitution. Rapidement, ces sphérolithes passent dans l'intestin moyen (*fig.* 3 et 4) en se transformant en rhomboèdres de calcite (*fig.* 11) dans la zone de confluence. Les recherches de M. Prenant [8] nous permettent d'expliquer cette transformation; en effet, si le pH des cæcums est alcalin, c'est-à-dire favorable à la stabilité des sphérolithes (calcaire amorphe), le pH de l'intestin est acide, ce qui entraîne la formation de calcite. Ces réserves seront maximales au moment de la mue et seront dissoutes progressivement durant les étapes A et B.

Chez les *Gammarus pulex* L. (*Gammaridæ* épigés) de petits sphérolithes (10 μ) apparaissent dans les cæcums juste avant la mue et se disolvent très rapidement dans l'intestion durant l'exuviation ou quelques instants après (*fig.* 10).

Ces réserves sont comparables aux gastrolithes des Écrevisses [[9], [10], [11]] elles sont en effet bien utilisées pour la consolidation du nouveau squelette car : 1° il y a un parallélisme très net entre leur dissolution et la calcification du nouveau squelette; 2° si l'on isole un Talitridé, ans sitôt après la mue, dans un récipient vide, en atmosphère humide, on constate que ses téguments se calcifient; 3° si l'on place dans de l'eau distillée exempte de tous sels un *Niphargus* en mue, il durcit sa nouvelle carapace à peu près normalement (ce brusque changement de milieu entraîne souvent la mort de l'animal, nous avons cependant pu observer 15 individus placés dans ces conditions).

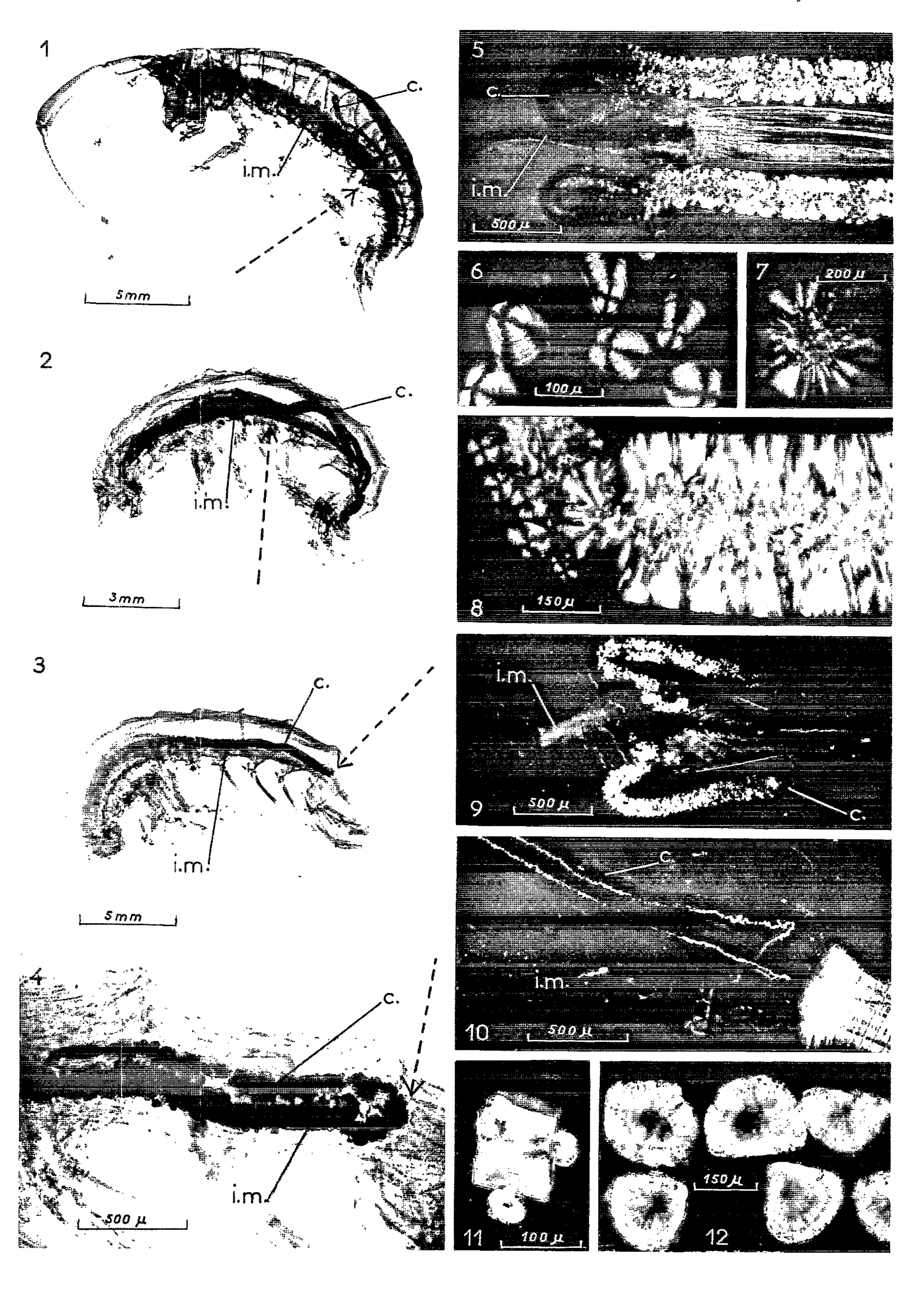
L'élimination de ce calcaire, observée par R. Husson chez *Niphargus*, nous apparaît comme un phénomène inconstant; nous l'avons constatée dans 12 % des cas et aussi très rarement chez le Gammare. Le fait que

EXPLICATION DES FIGURES.

c., cæcum de l'intestin moyen; i. m., intestin moyen; la flèche en traits interrompus indique le niveau de confluence des cæcums dans l'intestin.

Fig. 1 : *Talitrus saltator* ♂ en D″ 1; Fig. 2 : *Orchestia gammarellus* ♂ venant de muer; Fig. 3 : *Niphargus virei* ♀ en D 2; Fig. 4 : Région abdominale d'un jeune *N. virei* en A; Fig. 5 : *O. gammerellus* en A; Fig. 6 et 7 : *T. saltator* : sphérolithes et agglomération de sphérolithes vue de face; Fig. 8 : *O. cavimana* en mue : agglomérations de sphérolithes vues de côté; Fig. 9 : *O. cavimana* en B; Fig. 10 : *Gammarus* en A; Fig. 11 : *N. virei* : rhomboèdre situé à la limite cæcum-intestin moyen; Fig. 12 : *N. virei* : sphérolithes.

Les figures 1, 2 et 3 ont été réalisées au microscope à rayons X de la Compagnie Générale de Radiologie; *fig.* 5 à 12 : observation en lumière polarisée (nicols croisés).


1
c.
i.m.
5mm
2
c.
i.m.
3mm
3
c.
i.m.
5mm
4
c.
i.m.
500 µ
5
c.
i.m.
500 µ
6
100 µ
7
200 µ
8
150 µ
9
i.m.
500 µ
c.
10
c.
i.m.
500 µ
11
100 µ
12
150 µ

ce processus a lieu essentiellement lorsque la concentration en Ca^{++} de l'eau du bac d'élevage est différente de celle du milieu naturel nous incline à le considérer comme un phénomène de régulation.

Une étude quantitative prouve que le stokage de calcium avant la mue est considérable chez les *Talitridæ*, plus faible chez les *Gammaridæ* hypogés, insignifiant chez les *Gammaridæ* épigés; l'importance de ces réserves est en relation avec le mode de vie du Crustacé. En effet, le Gammare a la possibilité d'échanges directs avec son milieu; on peut penser, avec F. Schumann ([12]) et P. Drach ([13]) que, dès l'exuviation effectuée, il absorbe du calcium au niveau des branchies et des téguments. Ceci explique que ses réserves soient très faibles.

Au contraire, les *Talitridæ* qui sont des Amphipodes « aériens » ne peuvent se procurer les substances minérales que par la voie buccale. Or, aussitôt après la mue, l'animal est incapable de s'alimenter; les réserves contenues dans ses cæcums satisfont les 2/3 environ de ses besoins. Avant d'envisager le cas des Amphipodes troglobies, nous devons rappeler le fait bien connu [([14]), ([15]), ([16]), ([17])] que les animaux cavernicoles se caractérisent par un métabolisme ralenti. Si le *Niphargus* a, comme le Gammare, un mode de vie aquatique, on peut cependant, en considérant que son métabolisme d'absorption est très lent, rapprocher son cas de celui des *Talitridæ* pour lesquels ce phénomène est nul. Ses réserves en calcaire pourvoient à la moitié de ses besoins.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

([1]) R. Husson, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 12, 1950, p. 309.
([2]) A. Gamroth, *Z. Wiss. Zool.*, 31, 1878, p. 100.
([3]) O. Nebeski, *Arb. Zool. Inst. Wien.*, 3, 1881, p. 1.
([4]) A. Della Valle, *Fauna u. Flora d. Golfes von Neapel*, 20e Mon., 1893.
([5]) W. B. Spencer, *Quart. J. micr. Sc.*, 25, 1885, p. 183.
([6]) L. Bruntz, *Arch. Biol.*, 20, 1904, p. 217.
([7]) H. Charniaux-Legrand, *Arch. zoo. exp. et gén.*, 88, 1952, p. 178.
([8]) M. Prenant, *Biol. Rev.*, 2, 1927, p. 365.
([9]) S. Chantran, *Comptes rendus*, 79, 1874, p. 1230.
([10]) R. Husson, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 905.
([11]) D. F. Travis, *Biol. Bull.*, 118, 1960, p. 137.
([12]) F. Schumann, *Zool. Jahrb. Allg. Zool.*, 44, 1928, p. 623.
([13]) P. Drach, *Ann. Inst. Océan. Fr.*, 19, 1939, p. 103.
([14]) J. Daum, *Ann. Univ. Saraviensis*, 3, 1954, p. 103.
([15]) R. Husson, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 219.
([16]) L. Dresco-Derouet, *Vie et Milieu*, 10, 1959, p. 321.
([17]) R. Ginet, *Ann. Spéléo.*, 15, 1960, p. 127.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

BIOLOGIE. — *Nouvelle expérience sur le déterminisme du sexe chez les* Ichneumonidæ Pimplinæ (Insectes hyménoptères) : *ponte dans des cocons pleins et des cocons creux.* Note (*) de MM. **Jacques-F. Aubert** (1) et **Nagat Shaumar**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une Note précédente concernant le déterminisme du sexe chez les Icheunmonides Pimplines (2), nous avons suggéré que les femelles de Pimplines pourraient être capables de percevoir les espaces vides entre les chrysalides entassées à l'intérieur d'un cocon-piège (on sait en effet, que le parasite dépose de préférence des œufs fécondés femelles, mais aussi des œufs non fécondés mâles dans de tels hôtes : *voir* les expériences de J.-F. Aubert, 1959). Ainsi s'expliquerait la présence dans ces cocons-pièges, d'un certain nombre de descendants mâles de l'Ichneumonide, bien que les mâles soient généralement issus des hôtes de petite taille.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons présenté à des femelles de *Pimpla contemplator* Müll. et d'*Itoplectis alternans* Grav., des chrysalides d'*Ephestia kühniella* Zell. enveloppées simplement d'un papier de soie très serré, alternant avec des chrysalides disposées les unes au centre d'une bourre de coton enveloppée elle-même d'un papier de soie, les autres suspendues à l'aide d'un fil de cuivre au centre d'un papier de soie identique, cocon « creux » de même volume.

En d'autres termes, les Pimplines pondirent chaque jour dans quatre chrysalides d'*Ephestia* disposées comme suit :

1. chrysalide placée au centre d'une grosse bourre de coton;
2. chrysalide suspendue à l'aide d'un fil de cuivre au centre d'un gros cocon de papier, vide de tout autre artifice, mais ayant le même volume que le précédent;
3. chrysalide enveloppée simplement d'un papier de soie très serré;
4. chrysalide placée comme la première au centre d'une bourre de coton (ou suspendue comme la seconde au centre d'un coton creux).

Quel que fût son résultat, pareille expérience devait obligatoirement fournir d'intéressantes précisions sur le comportement des femelles de Pimplines : ou bien le parasite allait distinguer les deux types de gros cocons-pièges, qui produiraient des descendants de sexe différent, ou bien la Pimpline pondrait des œufs fécondés femelles dans tous les grands cocons-pièges, tandis que des œufs parthénogénétiques mâles seraient disposés de préférence dans les chrysalides enveloppées simplement d'un papier serré.

Or, cette dernière hypothèse précisément, s'est trouvée confirmée par nos expériences : la femelle de Pimpline répond de la même manière à tous les grands cocons, pleins ou creux, et y dépose des œufs fécondés femelles, alors que les descendants mâles sortent des chrysalides envelop-

pées simplement d'un papier serré; nouvelle démonstration que l'Ichneumonide étudiée détermine le sexe de ses descendants en fonction du *volume global de l'hôte* (3).

Quelle que puisse être l'importance du résultat obtenu, le problème des cocons-pièges constitués d'hôtes entassés et produisant, en plus des parasites femelles un certain nombre de descendants mâles, demeure entier. Néanmoins, une nouvelle hypothèse, apparemment plus naturelle que la précédente, peut d'emblée être proposée : les cocons-pièges constitués de plusieurs chrysalides entassées dans un même papier, offerts aux Pimplines dans nos expériences antérieures, n'étaient-ils pas *trop volumineux*?

Si cette hypothèse se révélait exacte, il existerait un *seuil* au-delà duque le volume n'est plus perçu en tant que tel par l'Ichneumonide, la convexité de l'hôte-piège, de même que sa section droite devenant de plus en plus difficile à apprécier.

Ainsi s'expliquerait également que l'expérience de la bourre de coton donne en général de meilleurs résultats : dans cette expérience en effet, le volume du coton disposé autour de la chrysalide d'*Ephestia*, à l'intérieur du coton-piège, est nécessairement limité, sinon la Pimpline ne parvient pas à atteindre de sa tarière, la chrysalide enfouie à une trop grande profondeur.

Tel sera donc l'objet de nos recherches ultérieures.

Pour l'instant, nous nous contenterons d'annoncer une prochaine publication, où seront exposés les résultats de pontes effectuées sur une *surface plane*, etc.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) *Contribution à l'étude des Hyménoptères*, n° 35 (*voir* n° 34 in *Vie et Milieu*, 1963, et *Macrolépidoptères*, n° 20 in *Z. Wien. ent. Ges.*, 47, 1962, p. 28-65).

(2) *Bull. Soc. ent. Fr.*, 66, 1961, p. 89-93.

(3) Durant les périodes au cours desquelles la Pimpline répond au volume de l'hôte : *voir* AUBERT, 1959 et travaux ultérieurs plus détaillés.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, Faculté des Sciences, Paris.*)

BIOLOGIE. — *Action de cautérisations sur la mue de* Mamestra brassicæ *L.* (*Lép. Noctuidæ*). Note (*) de M. **Lucien Bonnemaison**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des cautérisations légères opérées sur des chenilles aux 2e, 3e ou 4e stades, à l'avant du stigmate prothoracique, à la face supérieure de la capsule céphalique ou à la face ventrale du cou, ont permis d'obtenir une ou deux mues supplémentaires. Les cautérisations faites sur des chenilles ou des chrysalides en diapause augmentent légèrement le pourcentage des individus en diapause ou la durée de celle-ci.

De légères lésions réalisées à l'aide d'un thermocautère sur les téguments des chenilles ou des chrysalides entraînent des perturbations physiologiques variables suivant le stade de développement et le lieu de la blessure.

Des cautérisations faites sur les tergites abdominaux, les sternites thoraciques ou abdominaux occasionnent une assez forte mortalité lors des mues ultérieures, un ralentissement de la croissance et une diminution de poids, mais non des mues surnuméraires.

Des cautérisations faites 24 h après la mue sur des chenilles aux 2e, 3e ou 4e stades au niveau des glandes prothoraciques ont permis d'obtenir une et parfois deux mues supplémentaires ainsi qu'une augmentation de la durée de la croissance larvaire; le plus souvent, le poids des chenilles opérées a été nettement inférieur à celui du témoin mais on a parfois obtenu des chenilles plus volumineuses que celles de ce dernier.

Il est reconnu que la nymphose est due à une teneur relativement basse de l'hormone juvénile par rapport à celle de l'hormone de la glande prothoracique. L'agression due à la cautérisation faite au niveau de la glande prothoracique a donc vraisemblablement abaissé la production d'ecdysone.

On obtient également une mue supplémentaire par une cautérisation à la partie supérieure de la capsule céphalique, ce qui peut être attribué à une diminution de l'activité des cellules neurosécrétrices du cerveau qui sont en relation avec la glande prothoracique.

Des résultats analogues ont été fournis par des cautérisations faites à la partie inférieure du cou, c'est-à-dire au voisinage du ganglion sous-œsophagien, bien que les travaux de Williams (1947, 1952) [1] aient montré que la mue et la nymphose ne sont dues qu'à l'action conjointe des hormones du cerveau et de l'hormone juvénile. Les chenilles qui ne présentaient pas de mue supplémentaire ont souvent eu une croissance légèrement plus rapide mais un poids inférieur à celui du témoin. Il est possible qu'il ne s'agisse que de la production d'une hormone de cicatrisation; il est à remarquer cependant que les cautérisations faites sur les tergites et les sternites thoraciques ou abdominaux n'ont pas déterminé des phénomènes similaires.

Les résultats, fournis par diverses expériences faites sur des chenilles élevées à une température constante de 20° et à une photopériode de 16 ou 12 h, peuvent être résumés comme suit en rapportant les nombres obtenus à 100 pour les lots témoins :

		Témoin.	Lieu de cautérisation. 1er sternite abdominal.	Avant stigmate thoracique.	Capsule céphalique.	Face ventrale cou.
% chenilles à 7-8 stades		0	0	33 ([a])	43	22
Durées moyennes du développement larvaire.	Chenilles à 6 stades...	100	108	104	104	99
	» à 7 » ...	–	–	141	113	104
	» à 8 » ...	–	–	187	–	–
Poids des chrysalides.	Chenilles à 6 stades...	100	107 ([b])	82	83	90
	» à 7 » ...	–	–	93 ([c])	78	110 ([d])
	» à 8 » ...	–	–	119	–	–

([a]) dont 1 % à 8 stades; ([b]) dont une chrysalide à 131; ([c]) dont une chrysalide à 113; ([d]) dont une chrysalide à 132.

Des expériences ont également été réalisées sur des chenilles ou des chrysalides présentant 25, 50 ou 100 % de diapause; les cautérisations ont été faites sur la face dorsale de la région céphalique de chenilles ou sur celle de chrysalides de 2 à 60 jours après la nymphose. L'opération a occasionné une forte mortalité et a légèrement augmenté la proportion de chenilles en diapause ou la durée de celle-ci. Des chrysalides en diapause cautérisées quelques jours avant le début de l'éclosion sont restées vivantes pendant plusieurs mois mais n'ont pas éclos.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) C. M. Williams, *Biol. Bull.*, 93, 1947, p. 89-98; 103, 1952, p. 120-138.

(*Station Centrale de Zoologie agricole, I. N. R. A., route de Saint-Cyr, Versailles, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Origine des cellules dans la régénération postérieure de* Syllis amica *Quatrefages* (*Annélide Polychète*). Note (*) de M. **Bénoni Boilly**, présentée par M. Louis Fage.

Une étude expérimentale de la régénération caudale chez *Syllis amica* Quatrefages ([1]) nous a amené à supposer que les cellules régénératrices se localisent dans le segment précédant la section. Nous avons entrepris une étude histologique afin de vérifier et de préciser ces résultats expérimentaux.

Technique. — Les vers sont sectionnés et élevés dans les mêmes conditions que précédemment ([1]). Les tronçons antérieurs sont fixés, après ou sans anesthésie, au Bouin alcoolique ou au mélange de Bouin-Hollande, 6, 24, 48 h et 3 jours après l'opération. Les pièces sont débitées transversalement ou longitudinalement en coupes sériées de 6 μ et colorées par la méthode trichromique de Prenant (variante de Gabe).

Résultats. — Une section transversale pratiquée au niveau d'un dissépiment provoque aussitôt une contraction des fibres musculaires situées à proximité de la plaie. Corrélativement, le tube digestif se rétracte à l'intérieur du dernier segment.

Six heures après l'opération, les bords de la plaie, appliqués étroitement l'un contre l'autre, assurent l'obturation complète de la cavité cœlomique. La chaîne nerveuse, intimement associée à l'épiderme ventral est présente jusqu'au niveau du front de section. L'extrémité du tube digestif est fermée par un repli de sa paroi « retournée en doigt de gant ».

La cicatrisation commence dans un délai de 24 h. Au niveau de section, l'assise épidermique s'oriente plus ou moins parallèlement à la surface du tégument par rotation suivie d'un glissement de ses cellules.

Quarante-huit heures après l'amputation, la cicatrisation est achevée; une ébauche de blastème se forme par bombement de l'épiderme cicatriciel; ce dernier est représenté par une couche de cellules hautes à noyau caractéristique (contour très marqué, nucléole volumineux) et à cytoplasme fortement basophile. Le tube digestif, complètement cicatrisé, envoie un diverticule aveugle en direction du blastème; certains noyaux endodermiques proches de la section s'activent (gros nucléole, zone claire périnucléolaire). A ce stade, de nombreux éléments cellulaires libres apparaissent dans le cœlome de part et d'autre de l'extrémité du tube digestif; ce sont de petites cellules sphériques (6-7 μ de diamètre) à contour régulier, possédant un noyau relativement gros (4-4,5 μ) souvent muni d'un petit nucléole; certaines sont encore reliées à la périphérie de l'épithélium digestif par un ou plusieurs tractus cytoplasmiques (*fig.* 1). Toutes ces cellules proviennent d'une dédifférenciation de la splanchnopleure qui

subit un épaississement considérable (jusqu'à 15 μ de hauteur) dans le tiers postérieur du dernier segment. Les cellules dédifférenciées, libérées de l'épithélium cœlomique périintestinal à proximité de la section viennent s'accumuler dans l'ébauche de cavité générale du blastème; elles constitueront les bandelettes mésodermiques. A ce niveau, les éléments mésodermiques subissent une différenciation importante; les plus évolués, situés au voisinage de la chaîne nerveuse, présentent un volumineux nucléole entouré d'un espace clair. Nous avons, en outre, remarqué une hypertrophie de la somatopleure et observé un détachement de cellules à partir de la paroi des vaisseaux ventral et dorsal, à proximité du front

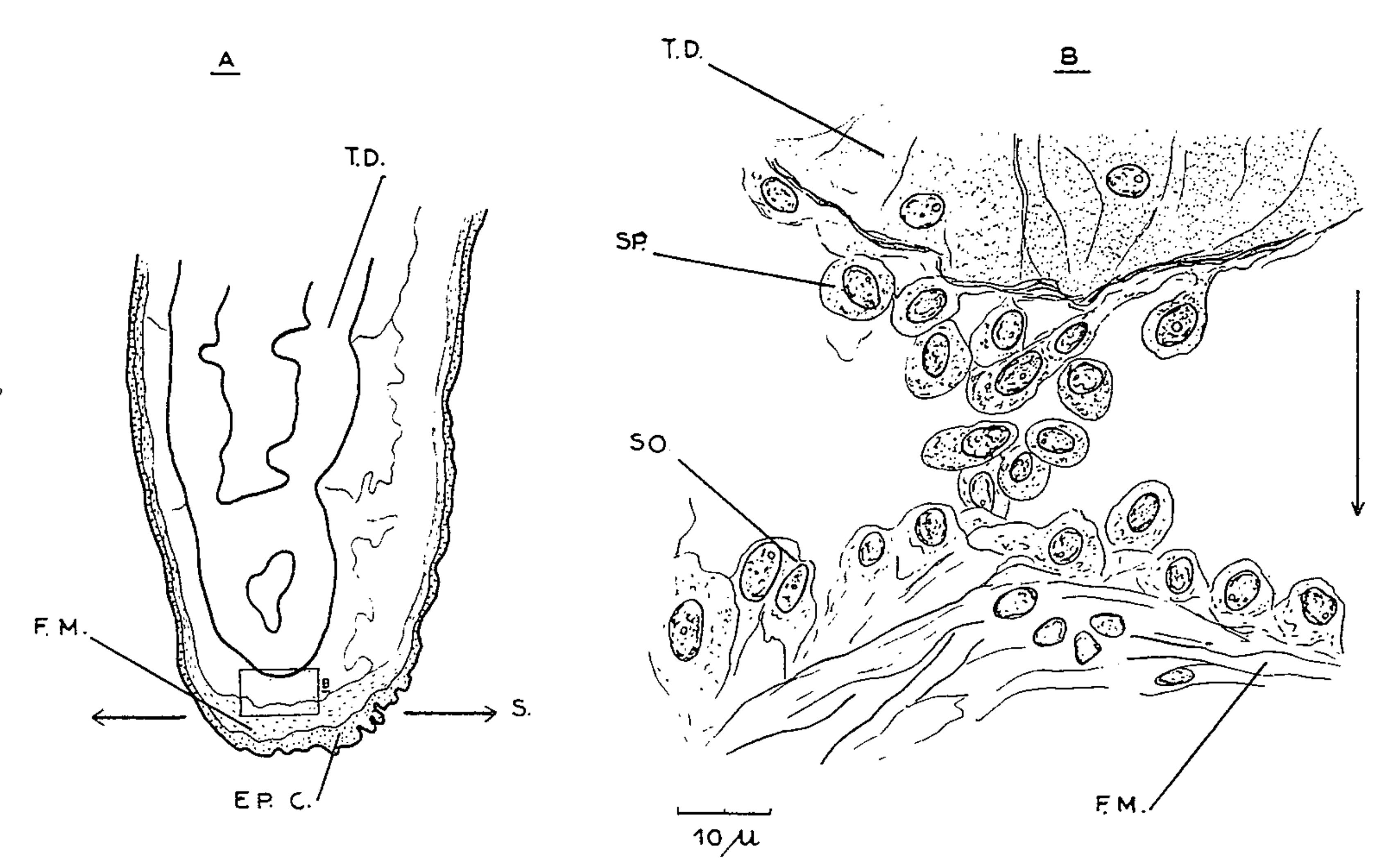


Fig. 1. — Régénération postérieure chez *Syllis amica* Quatrefages (48 h après la section). Dédifférenciation des feuillets péritonéaux à l'extrémité du dernier segment. EP. C., épiderme cicatriciel; F. M., fibres musculaires; S., niveau de section; S. O., somatopleure; SP., splanchnopleure; T. D., tube digestif. A, extrémité du tronçon antérieur; B, détail de l'extrémité du dernier segment. (La flèche indique le sens de la régénération.)

de section. Il est fort probable que tous les épithéliums cœlomiques, quelle que soit leur position dans l'extrémité du dernier segment, fournissent des cellules de régénération mésodermiques.

Trois jours après l'opération, le blastème, d'une longueur de 40 μ, peut s'observer sur le vivant. L'épiderme cicatriciel s'est accru considérablement par division de ses cellules. Quelques mitoses affectent l'épithélium digestif; le diverticule intestinal s'allonge, pénètre dans l'épiderme cicatriciel et un proctoderme s'ébauche. Les cellules mésodermiques se détachent encore activement des feuillets péritonéaux du dernier segment. Tassées les unes contre les autres, elles remplissent le cœlome du régénérat; au niveau de ce tissu compact et plus spécialement du côté ventral et latéralement

par rapport au diverticule digestif néoformé, on assiste aux derniers stades de la transformation des cellules de régénération mésodermiques; les plus évoluées ont une allure « néoblastique » : gros noyau (8 μ de diamètre), nucléole volumineux (3 μ), très coloré, excentré et baignant au milieu d'une zone claire et homogène, suc nucléaire dense parsemé de mottes de chromatine, cytoplasme abondant, intensément basophile.

CONCLUSION. — Dans la régénération caudale de *Syllis amica* Quatrefages :

— chaque feuillet ancien est à l'origine du feuillet néoformé correspondant;

— les cellules de régénération ne subissent pas de migration, elles proviennent du dernier segment précédant la section;

— les feuillets péritonéaux tapissant la cavité générale du dernier segment sont à l'origine des cellules de régénération mésodermiques.

L'étude histologique confirme les résultats expérimentaux obtenus précédemment ([1]).

(*) Séance du 15 octobre 1962.

([1]) B. BOILLY, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1414.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Lille.*)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Protection par la cystéine d'une phosphatase soumise à l'action des rayonnements ultraviolets.* Note (*) de M. **Bernard Magnan de Bornier** et Mlle **Nicole Bensaid**, présentée par M. Léon Binet.

La cystéine, qui est un inhibiteur des phosphatases, exerce aussi une action protectrice sur cette enzyme lorsqu'elle est soumise, en sa présence, à l'action des radiations ultraviolettes. Il résulte de ces deux effets antagonistes qu'il existe une concentration optimale en cystéine pour laquelle l'effet protecteur vis-à-vis des rayons ultraviolets est maximal.

Lorsqu'une préparation douée d'une activité phosphatasique est soumise à l'action des rayonnements ultraviolets émis par une lampe à vapeur de mercure fonctionnant sous haute tension et basse pression, on observe que l'activité enzymatique de cette préparation décroît en fonction de la durée d'exposition selon une loi exponentielle $Z = Z_0 e^{-kt}$ [en posant Z_0, activité initiale; Z, activité après une durée t d'exposition et k, constante qui dépend essentiellement de la concentration de l'enzyme et des conditions géométriques (surface d'exposition, épaisseur de la préparation, distance à la source, etc.)].

Les nombres du tableau I et le graphique 1 représentent les résultats obtenus au cours d'une irradiation ultraviolette d'une préparation de phosphatase extraite d'*Aspergillus Niger* [1].

L'activité Z est mesurée par le nombre de molécules de H_3PO_4 libérées en 1 h à 37° et à pH 6 lorsqu'on met en présence 2 ml de la préparation phosphatasique et 5 ml d'une solution à 2,5 g/l de β-glycérophosphate de sodium.

TABLEAU I.

Durée d'exposition (mn).	Activité Z (moles H_3PO_4 libérées).	log Z.
0	$0{,}580.10^{-5}$	$\bar{6},763$
10	0,346 »	$\bar{6},539$
20	0,264 »	$\bar{6},442$
30	0,208 »	$\bar{6},318$
45	0,119 »	$\bar{6},076$
60	0,094 »	$\bar{7},973$
75	0,066 »	$\bar{7},819$

Comme nous allons le voir, la présence de cystéine modifie dans une large mesure les effets de l'exposition aux rayonnements ultraviolets.

Nous résumons dans le tableau II les résultats expérimentaux obtenus en irradiant des préparations identiques de phosphatase (activité initiale $Z_0 = 0{,}3.10^{-5}$ moles H_3PO_4 libérées en 1 h dans la prise d'essai) en présence de cystéine en concentration variable (de 0 à 2.10^{-3} M).

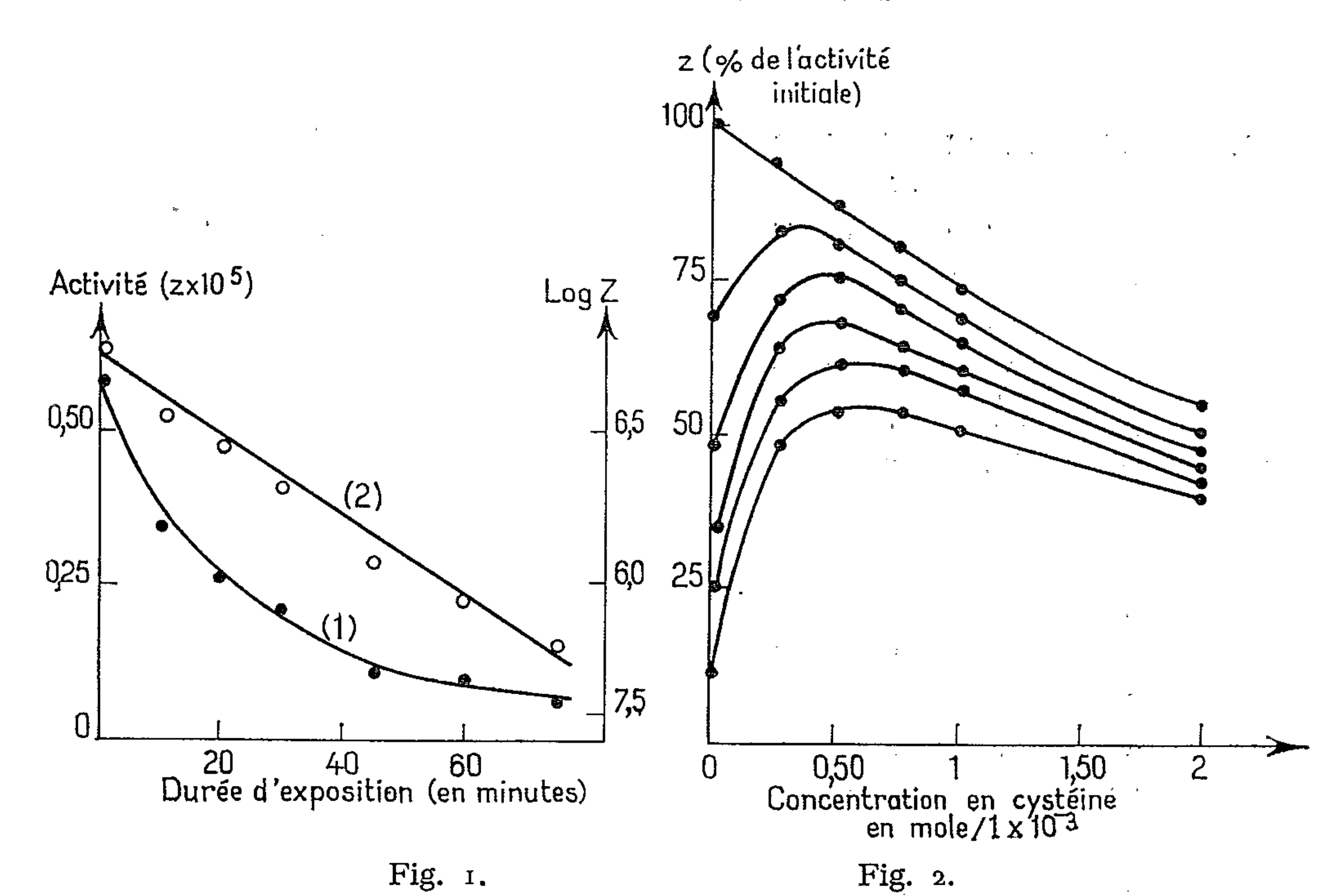


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de l'activité phosphatasique en fonction de la durée d'exposition au rayonnement ultraviolet.

Courbe 1 : Variation de l'activité Z.

» 2 : Variation du logarithme de l'activité.

Fig. 2. — Variation de l'activité d'une préparation phosphatasique irradiée en présence de cystéine.

Courbe 1 : Préparation non irradiée. Courbe 4 : Irradiée 30 mn;
» 2 : Irradiée 10 mn; » 5 : » 40 mn;
» 3 : » 20 mn; » 6 : » 60 mn.

Tableau II.

Durée d'exposition (mn).	Activité Z (en % de Z_0) pour différentes concentrations en cystéine ($\times 10^3$).					
	0 M.	0,25 M.	0,50 M.	0,75 M.	1 M.	2 M.
0........	100	94	87	80	72	56
10........	69	82,5	81	75	78	50
20........	48,5	71,5	76	70	64,5	48
30........	34	64	68	64	61	45
40........	23,4	56,5	62	60	58	43
60..	11	48	53	51	51	40

De ces résultats on peut déduire :

1° *Inactivation en fonction du temps.* — Pour les différentes concentrations en cystéine utilisées ici, l'étude des courbes représentatives $Z = f(t)$ montre que l'activité enzymatique, *pour une concentration donnée en cystéine*, varie toujours selon la loi exponentielle. Cependant, la vitesse d'inactivation décroît lorsque la concentration en cystéine augmente. En effet, les constantes de vitesse, calculées à partir des données du

tableau II et exprimées en unités arbitraires, varient en fonction de la concentration en cystéine comme l'indiquent les chiffres suivants :

	Concentration en cystéine ($\times 10^3$).					
	0 M.	0,25 M.	0,50 M.	0,75 M.	1 M.	2 M.
Constante de vitesse k	8	2,50	2,15	1,70	1,40	1,10

Ce premier résultat met donc en évidence le fait que la cystéine agit comme un inhibiteur de la phosphatase.

2° *Inactivation en fonction de la concentration en cystéine.* — Les courbes du graphique 2, également déduites du tableau II, représentent, pour des durées d'exposition constantes, l'inactivation de la préparation enzymatique en fonction de la concentration en cystéine. On remarquera que :

a. Pour une préparation *non irradiée*, courbe 1, l'activité décroît lorsque augmente la concentration en cystéine; ceci objective encore l'effet inhibiteur de la cystéine.

b. Pour une préparation irradiée pendant une durée t (courbes 2, 3, 4, 5 et 6), la courbe $Z = f(c)$ passe par un maximum. Il existe donc une concentration optimale en cystéine pour laquelle l'effet protecteur est lui-même maximal. Dans le cas de la préparation étudiée ici, ce maximum est atteint pour une concentration en cystéine voisine de $0{,}50.10^{-3}$ M.

En conclusion, il ressort des faits rapportés ici que la cystéine intervient de deux façons antagonistes. D'une part, elle protège la phosphatase vis-à-vis des radiations ultraviolettes, ce que traduit en particulier la diminution de la constante de vitesse k, et, d'autre part, elle agit comme un inhibiteur de cette enzyme. L'effet global observé est donc la résultante de ces deux phénomènes opposés. L'allure ascendante, puis descendante des courbes du graphique 2 est donc due à ce que, pour les faibles concentrations en cystéine, l'effet protecteur l'emporte sur l'effet inhibiteur tandis que, pour les concentrations plus fortes, l'effet inhibiteur devient prépondérant.

(*) Séance du 15 octobre 1962.
(1) Le Professeur Courtois nous a fourni cette préparation.

(Laboratoire de Physicochimie biologique, Faculté de Médecine, Montpellier.)

BIOCHIMIE. — *Influence de l'ingestion prolongée d'huile d'arachide renfermant des acides gras polydésaturés trans sur la structure des triglycérides de réserve chez le Rat blanc.* Note (*) de Mlle **Claude Loriette**, M. **Guy Clément** et Mme **Jeanine Raulin** (1) présentée par M. Robert Courrier.

On étudie la structure des triglycérides des dépôts périgénitaux du Rat soumis pendant 2, 3 ou 7 mois à un régime renfermant de l'huile d'arachide isomérisée. Le pourcentage d'acides gras élaïdisés mesuré en spectrophotométrie infrarouge a permis de constater que l'élaïdisation des triglycérides de réserve affecte en premier lieu les acides gras placés en position externe. Elle est d'autant plus importante que les graisses du régime sont plus riches en liaisons éthyléniques de forme trans; elle n'est pas cumulative et semble au contraire diminuer légèrement au cours du temps.

Dans le cadre des études sur la valeur nutritionnelle des matières grasses renfermant des acides désaturés de forme « atypique » nous avons montré (2) que plus le régime apporte d'acides gras de structure stéréochimique trans, plus les dépôts gras abdominaux du Rat sont riches en formes élaïdisées, sans cependant observer de proportionnalité absolue entre ingestion et incorporation.

Le présent travail a pour objet l'étude de la structure des triglycérides périgénitaux du Rat auquel on administre différentes doses d'acides gras isomérisés pendant des temps plus ou moins longs. On a recours à la méthode enzymatique basée sur la spécificité de position de la lipase pancréatique qui hydrolyse électivement l'hydroxyle primaire des triglycérides.

Conduite des expériences. — Des rats blancs Wistar (souche WAG) répartis en trois lots sont soumis pendant 2, 3 ou 7 mois à un régime de base additionné

soit de 20 % d'huile raffinée (régime témoin);

soit de 20 % d'huile isomérisée à 60 %;

soit de 10 % d'huile raffinée + 10 % d'huile isomérisée à 60 %.

L'huile isomérisée est obtenue en chauffant l'huile raffinée à 180°C pendant 24 h sous barbotage de SO_2. Dans le régime à 20 % d'huile isomérisée, on remplace une fraction de cette huile par du linoléate d'éthyle stabilisé de façon à assurer l'apport en acides gras essentiels.

L'extraction des lipides périgénitaux est effectuée à froid par le mélange chloroforme/méthanol/eau. On isole des triglycérides purs sur colonne d'acide silicique. On les soumet à la lipolyse *in vitro* d'une durée de 1 h 30 mn-2 h à 37°C en milieu tamponné (NH_4Cl/NH_4OH pH 8) en présence de chlorure de calcium et de taurocholate. Après extraction des lipides totaux et séparation chromatographique sur colonne d'acide silicique, on vérifie la pureté des différentes fractions lipidiques par chromatographie en couche mince. Les monoglycérides sont purifiés sur plaque préparative de gel de silice.

TABLEAU I.

Pourcentages d'acides gras de forme trans des différents produits de la lipolyse des triglycérides périgénitaux (exprimés en acide élaïdique).

Régime.		Durée de l'expérience. 2 mois.	3 mois.	7 mois.
Huile isomérisée 20 %.	Acides gras provenant des :			
	Triglycérides	40,6	38,5	36,0
	Diglycérides (*)	35,7	29,5	31,4
	Monoglycérides	7,0	16,2	6,2
	Acides gras libres	37,5	51,3	47,3
Huile isomérisée 10 % et huile raffinée 10 %.	Acides gras provenant des :			
	Triglycérides	28,2	18,0	17,1
	Diglycérides (*)	19,0	16,7	14,1
	Monoglycérides	7,0	5,3	5,0
	Acides gras libres	29,3	25,4	27,8

(*) Les deux fractions de diglycérides isolées sur acide silicique nous ont donné les mêmes résultats à l'analyse spectrophotométrique.

L'analyse spectrophotométrique infrarouge des acides gras isolés après saponification des triglycérides initiaux, des diglycérides (deux fractions séparées sur acide silicique), des monoglycérides et celle des acides gras libres est effectuée par un appareil Perkin-Elmer 21 (épaisseur de la cellule : 0,0466 cm) avec compensation du sulfure de carbone utilisé comme solvant. La lecture se fait entre 9,5 et 11 μ. La mesure quantitative de la bande trans à 10,366 μ se fait par la méthode de base ([3]) représentée, pour les acides gras, par une droite tracée entre 10,10 et 10,65 μ, en tenant compte des recommandations de Swern et coll. ([4]).

RÉSULTATS. — *Lipolyse.* — Il n'y a pas de différence essentielle dans la composition des milieux de lipolyse des glycérides du tissu adipeux chez les animaux soumis au régime témoin ou chez ceux qui reçoivent des acides trans.

Analyse spectrophotométrique infrarouge. — Il paraît inutile de rapporter les résultats négatifs donnés par l'examen en lumière infrarouge des fractions lipidiques provenant d'animaux ayant ingéré seulement de l'huile raffinée. Ces déterminations qualitatives nous ont uniquement servi de témoin.

REMARQUES. — Le calcul du pourcentage de formes trans à la seule longueur d'onde de 10,37 μ rend compte à la fois de déformations intervenant dans la molécule d'acides mono- et diéthyléniques (cis-trans, trans-cis et trans-trans). Avec le régime le plus riche en formes trans on trouve fréquemment une légère déformation non mesurable aux environs de 10,15 μ correspondant à l'isomérisation cis-trans conjuguée.

On a remarqué parfois une légère absorption aux environs de 9,77 μ caractéristique de la double liaison trans consécutive à une oxydation.

Cette observation est valable pour les trois séries y compris celle dont le régime est exempt d'acides gras isomérisés. Étant donné que, dans ce dernier cas, on ne trouve jamais d'absorption à 10,37 μ ni à 10,15 μ, il nous a paru inutile, dans les calculs, de tenir compte du fait que nos acides avaient probablement, malgré toutes les précautions prises, subi un début d'oxydation.

Si l'on admet que la lipase n'effectue pas un choix entre les acides de forme cis et trans les résultats du tableau I montrent que l'élaïdisation des triglycérides de réserve du Rat affecte en premier lieu les acides gras placés en position externe. Les acides gras libérés par la lipase sont constitués de la quasi-totalité des formes trans de la molécule triglycéridique et en sont d'autant plus riches que le régime en apporte davantage. La fraction « monoglycérides » est constituée presque essentiellement de formes cis non isomérisées, le taux très faible d'acides gras isomérisés de cette fraction est sensiblement le même, que le régime en soit riche ou pauvre.

Notons que ce genre de structure se modifie peu au cours du temps. On observe seulement une légère diminution du taux global d'acides trans dans les réserves à mesure que la durée du régime se prolonge.

Il est remarquable de constater que les acides gras trans se comportent au point de vue de leur localisation dans la molécule des triglycérides de réserve comme des acides gras saturés normaux, à savoir qu'ils occupent de préférence les positions externes.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles Nguyen Thi Thé, D. Saget et M. J.-P. Carreau.

(2) J. Raulin et Cl. Loriette, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1152.

(3) A. O. C. S. Tentative Method C *d* 14-61.

(4) D. Swern, *J. Amer. Oil Chemist's Society*, 27, 1950, p. 17.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise*
et *Laboratoire de Physiologie animale, Faculté des Sciences, Dijon*).

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *La variation des groupements —SH pendant l'involution du thymus.* Note (*) de MM. **A. Eugène Pora**, **Virgil Toma** et **Nicolas Fabian**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les auteurs ont étudié la variation des groupements —SH pendant l'involution naturelle et expérimentale du thymus, déclenchée par l'hydrocortisone et l'ACTH, de même que pendant l'hypertrophie provoquée par la surrénalectomie. Leur quantité atteint la valeur maximale à l'âge de 24 jours. Une fois cet âge dépassé, elle se réduit considérablement. L'involution provoquée par l'hydrocortisone et par l'ACTH est suivie de la diminution des groupements —SH, cependant que l'hypertrophie thymique provoque leur augmentation.

Le déroulement de l'involution normale ou provoquée du thymus a été beaucoup étudié au point de vue morphohistologique [(1), (2)]. Mais les aspects biochimiques et physiologiques de ce processus sont encore peu connus.

Dans des recherches antérieures, nous avons montré que l'involution du thymus est accompagnée de modifications du métabolisme de la glande, qui peuvent être suivies à l'aide des radioisotopes, de la dynamique des acides aminés libres, de la respiration tissulaire, etc. Il est à remarquer que l'involution du thymus se caractérise aussi par la diminution des acides aminés soufrés, fait qui peut nous donner des indications sur le métabolisme protéique de la glande involuée [(3), (4), (5)]. En partant de ces données, nous avons suivi la variation des groupements —SH libres du thymus pendant son ontogenèse, dans l'involution provoquée par l'hydrocortisone, par l'ACTH et dans l'hypertrophie thymique due à une surrénalectomie bilatérale.

Les recherches ont été effectuées sur les lots de rats blancs mâles, les rats de chaque lot provenant de la même mère. Pour le lot surrénalectomisé, nous avons utilisé des animaux de 90 jours, qui ont été sacrifiés 6 ou 12 jours après l'opération. Pendant la période postopératoire, ils ont reçu à discrétion de l'eau salée (0,9 %). Le lot témoin a été soumis à un traumatisme opératoire similaire, sauf l'ablation des glandes.

Dans le lot soumis à l'action de l'ACTH, les rats étaient âgés de 62 à 66 jours; certains animaux recevaient pendant 3 jours 50 U. I., et les autres 150 U. I. par 100 g de poids corporel.

Un lot de rats âgés de 35 jours a été traité pendant 3 jours avec 25 mg d'hydrocortisone par 100 g de poids.

Les animaux ont été sacrifiés par narcose à l'éther, après quoi le thymus a été prélevé, pesé, puis broyé dans un tampon TRIS à 4°C à l'aide d'un homogénéiseur du type Bühler (50 000 t/mn).

La détermination des groupements —SH a été effectuée par une méthode ampérométrique (6). Pour chaque détermination, on a utilisé les glandes provenant de 5 à 20 animaux.

Nos résultats sont présentés dans le tableau ci-joint.

Valeurs moyennes des groupements —SH *libres du thymus en micromoles* (μM) *par gramme de tissu, du poids de la glande et du poids des rats, dans l'involution normale et dans l'involution provoquée par l'hydrocortisone et par l'*ACTH, *et dans l'hypertrophie résultant de la surrénalectomie bilatérale.*

Involution naturelle.

Age de l'animal (jours)...	1.	5.	10.	20.	24.	30.	35.	40.	60.	90.	360.	360.
Groupements —SH libres (μM).............	12,48	12,04	12,24	12,62	12,85	11,40	11,46	11,77	11	10,18	9,25	8,62
Poids moyen du thymus (mg)...............	6,78	36	66	98	100	102	146	159	172	153	125	78
Poids moyen de l'animal (g)...............	8,5	10	13,5	25	34	50	62	69	75	136	281	270

	Involution par						Hypertrophie par surrénalectomie.		
	Hydrocortisone.		ACTH.					après	
	Témoin.	25 mg.	Témoin.	50 U. I.	Témoin.	150 U. I.	Témoin.	6 jours.	12 jours.
Groupements —SH (μM).	11,31	6,78	11,51	9,49	11,01	8,54	10,17	11,40	11,64
Poids moyen du thymus (mg)...............	139	27	149	140	142	132	144	274	312
Poids moyen de l'animal (g)...............	66	54	81	75	78	80	66	66	48

Les données obtenues montrent qu'au cours de l'ontogenèse du thymus, les groupements —SH subissent une série de changements caractéristiques. Leur quantité atteint la valeur maximale à l'âge de 24 jours (12,85 μM par gramme de tissu). A un âge dépassant 360 jours, cette valeur se réduit considérablement (8,62 μM). Les hormones corticostéroïdes comme l'hydrocortisone, qui produisent une involution très marquée du thymus ([4]), entraînent en même temps une réduction évidente des groupements —SH.

L'effet de l'ACTH est plus limité. Il dépend, comme le démontrent nos recherches, de la dose administrée. Par contre, dans l'hypertrophie thymique, déterminée par la surrénalectomie, les groupements —SH ont tendance à augmenter.

On sait que les groupements —SH jouent un rôle très important dans la biosynthèse des protéines. Ils conditionnent la structure tridimensionnelle des protéines par leur participation à la composition de certaines enzymes, vitamines et hormones, qui ont un rôle déterminant dans la catalyse enzymatique. Les recherches ont démontré que l'augmentation des groupements —SH implique simultanément une augmentation des thioenzymes tissulaires et, par conséquent, du métabolisme tissulaire. Ainsi la castration produit une augmentation progressive des groupements —SH dans les cellules basophiles de la zone centrale de l'antéhypophyse. Ce fait peut être interprété comme une manifestation d'hormonopoïèse, qui apparaît après la castration [([7]), ([8]), ([9])]. Par analogie, nous pouvons considérer que l'augmentation des groupements —SH dans le

thymus (à l'âge de 24 jours ou après la surrénalectomie) dénote aussi un processus de biosynthèse protéique, qui finalement arrive à la synthèse des hormones thymiques. Après l'involution (naturelle ou provoquée par l'hydrocortisone ou l'ACTH), la diminution des groupements —SH est parallèle à la diminution de l'hormone thymique.

Les données présentées dans cette communication confirment l'opinion de Comsa [(10), (11), (12), (1)] que, dans l'ontogénie du thymus, l'activité hormonale de la glande peut être augmentée ou diminuée par l'intervention des autres hormones.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) J. Comsa, *Physiologie et Physiopathologie du thymus*, G. Doin, Paris, 1959.
(2) Tessereaux, *Physiologie und Pathologie des Thymus*, Ambrosius, Leipzig, 1959.
(3) A. Abraham, A. E. Pora et V. Toma, *J. Physiol.*, Paris, 53, nor 2, 1961, p. 241-242.
(4) A. E. Pora, V. Toma, I. Oroș et A. Abraham, *Revue de Biol.*, Bucuresti (sous presse).
(5) A. E. Pora, V. Toma et A. Abraham, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2010.
(6) A. Schwarz, A. E. Pora, Z. Kis, I. Madar et N. Fabian, *Communic. Acad. R. P. R.*, 10, no 1, 1961, p. 45.
(7) C. H. Li et H. M. Evans, *The Hormones*, Pincus et Thipman, 1948.
(8) V. Stnanescu, *Probleme de Endocrinologie* (*Bibl. Anal. Rom.*, sov. no 186, 1961, p. 55).
(9) I. M. Torcinski, *Uspeh. Sovrem. Biol.*, no 3, 1961, p. 261.
(10) J. Comsa, *Les Antithyroïdiens biologiques*, G. Doin, Paris, 1953.
(11) J. Comsa, *Ann. Univ. Saar*, 4, no 3, 1956, p. 213.
(12) J. Comsa et N. A. Bezssonoff, *Pflügers Arch.*, 269, no 4, 1959, p. 361.

(*Chaire de Physiologie animale, Université de Cluj, Roumanie.*)

MICROBIOLOGIE. — *Sur la cinétique de la libération de leur antibiotique par les divers types de microbes bactériocinogènes.* Note (*) de M. **Yves Hamon** et Mme **Yvonne Péron**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La libération de leur antibiotique par diverses cultures bactériocinogènes d'*Escherichia coli*, *Pseudomonas pyocyanea* et de *Pseudomonas fluorescens*, préalablement irradiées par une dose convenable de rayons ultraviolets ([1]), s'effectue de deux manières :

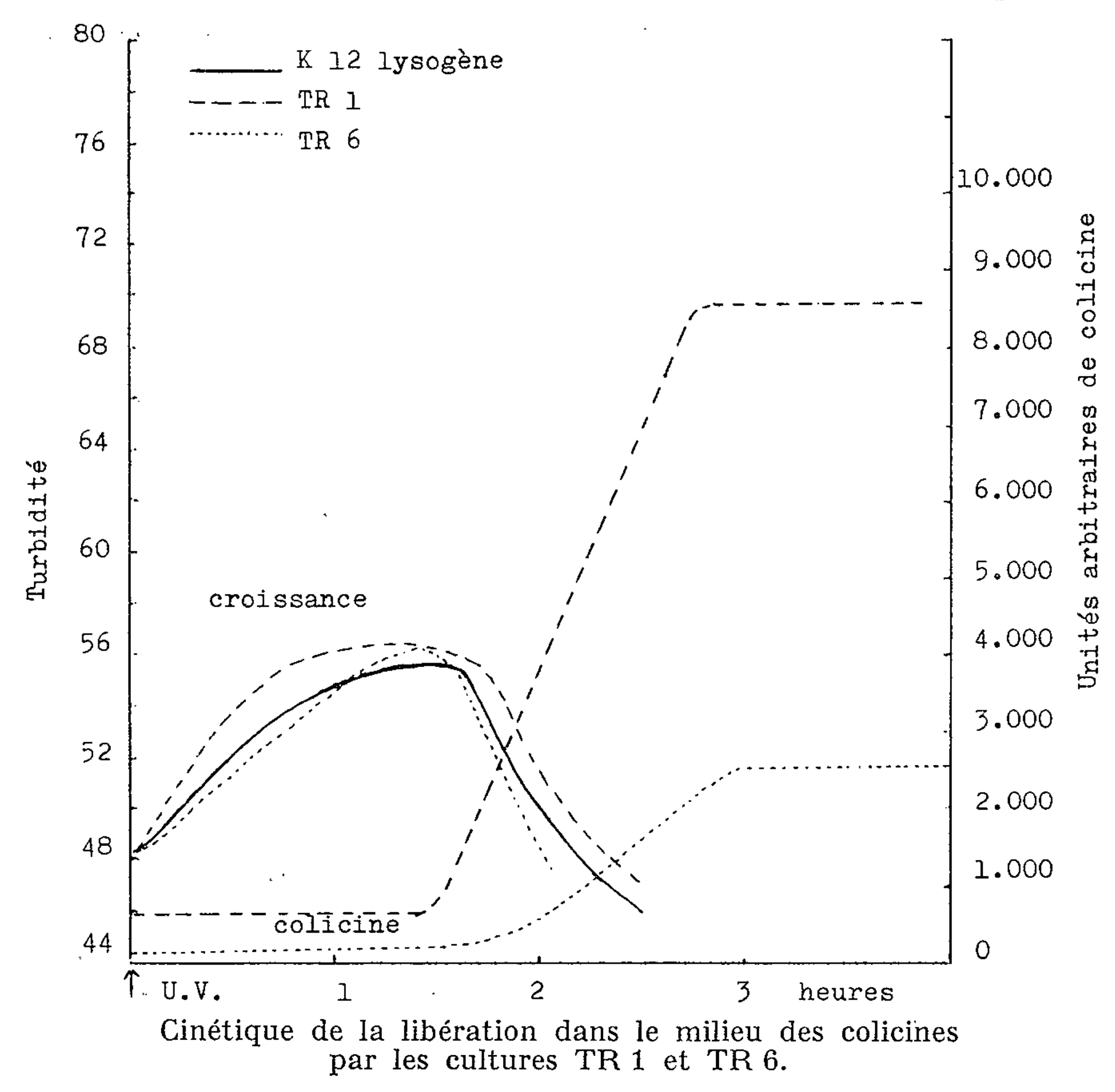
a. Pour la majorité des souches, la concentration de la bactériocine dans le milieu augmente quelques minutes après l'irradiation; cette augmentation à vitesse approximativement constante se poursuit pendant 3 h environ; elle s'accompagne habituellement, pour la culture microbienne, d'un ralentissement de la croissance, perceptible de 90 à 150 mn après l'irradiation.

b. Pour un certain nombre de souches, la concentration de la bactériocine dans le milieu reste constante pendant les 60 à 150 mn qui suivent l'irradiation (cette durée varie selon les souches); à ce moment, elle augmente subitement et elle peut atteindre 10 à 20 fois la concentration initiale; cette augmentation s'accompagne habituellement de la lyse plus ou moins nette de la culture bactérienne. Se rangent dans cette catégorie les souches suivantes : CA 18 (produit la colicine B), TR 41 (colicine E 1), TR 25 (colicine B), K 30 (colicine E 1) d'*E. coli*; KR 41, KR 65, Stern de *P. pyocyanea*; R 20 et V 60 de *P. fluorescens*. Remarquons que les souches ML d'*E. coli* et P 10 de *P. pyocyanea* étudiées par Jacob ([1]) et la culture mégacinogène 216 de *Bacillus megaterium* examinée par Ivanovics ([3]) qui présentent une libération différée de leur bactériocine, appartiennent également à cette catégorie. Nous nous sommes proposé de rechercher une explication au processus d'accumulation de ces antibiotiques dans les bactéries.

La possibilité de disposer d'un jeu complet de souches K 12 d'*E. coli* porteuses de facteurs colicinogènes divers et du facteur lysogène λ, grâce aux phénomènes de transfert de la propriété colicinogène ([4]) et de lysogénisation, nous a permis l'analyse précise des résultats expérimentaux précédents :

1° Le transfert de la propriété colicinogène d'une souche appartenant à la catégorie *a* à K 12 S donne une nouvelle culture antibiotique faisant partie de cette catégorie; au contraire, le transfert de cette propriété antibiotique à la culture K 12 (λ) donne parfois une culture appartenant à la catégorie *b*; 2° Le transfert du *seul* pouvoir colicinogène d'une souche appartenant à la catégorie *b* à K 12 S donne une nouvelle culture antibiotique qui ne fait jamais partie de cette catégorie; le transfert de ce pouvoir colicinogène à K 12 (λ) donne toujours une culture appartenant à la catégorie *b*. De ces constatations, il ressort que ni la spécificité du

pouvoir antibiotique (constitution de la colicine), ni la nature de la bactérie réceptrice ne sont les facteurs responsables de la libération différée de la bactériocine et qu'au contraire la propriété lysogène doit être certainement incriminée dans ce phénomène; 3° La lysogénisation par le phage λ des cultures TR 1′ [K 12 S (colicine E 1)] et TR 24 [K 12 S (colicine B)] qui appartiennent à la catégorie *a* fournit des cultures TR 1 et TR 6 qui font partie de la catégorie *b* (*figure*). De même, la lysogénisation de la culture pyocinogène St 6 de *P. pyocyanea*, qui appartient à la catégorie *a*, par



Cinétique de la libération dans le milieu des colicines par les cultures TR 1 et TR 6.

le phage de lysogénéité de la souche Stern, fournit une culture de la catégorie *b* (1 h après l'irradiation, se produit une augmentation soudaine du titre de la pyocine de 20 à 30 fois). *C'est donc le développement du prophage dans l'ensemble de ces populations microbiennes qui provoque l'accumulation des bactériocines au niveau des bactéries.*

L'inhibition du passage des bactériocines dans le milieu se produit au moment même de l'irradiation, puis elle se poursuit pendant toute la période de multiplication du phage : le début de l'inhibition est donc déclenché par un *processus très précoce de l'induction lysogénique*, c'est-à-dire lorsque le prophage se trouve sur son site chromosomique. Ce n'est que par la lyse de la culture que la bactériocine se trouve libérée dans le milieu ainsi qu'une quantité considérable de bactériophages. Toutefois, parmi les

douze cultures de *P. pyocyanea* que nous avons étudiées, quatre appartenaient à la catégorie *b*, mais elles ne produisaient qu'une quantité de bactériophages beaucoup trop faible pour rendre compte de l'accumulation des pyocines. Il fallait donc supposer l'existence, dans la majorité de ces bactéries, d'un développement bactériophagique suffisant pour provoquer l'inhibition du passage des pyocines dans le milieu, mais incapable de se poursuivre jusqu'à la maturation complète des corpuscules. En adoptant la définition de Jacob ([1]), il s'agirait donc de *bactéries lysogènes défectives, rencontrées normalement dans la nature*. Les constatations suivantes confirment cette hypothèse : *a*. ces quatre cultures produisent une endolysine de titre élevé; *b*. le pouvoir lysogène de la souche Stern qui, nous venons de le rapporter, induit le phénomène d'accumulation de la pyocine de la culture St 6, est défectif.

Les bactériophages virulents peuvent-ils aussi produire cette libération différée des bactériocines? L'infection par divers phages virulents (système T, nombreux phages isolés des eaux) des bactéries antibiotiques TR 15, TR 21 d'*E. coli* et KR 130 de *P. pyocyanea* préalablement induites par une dose convenable de rayons ultraviolets, amène l'arrêt brutal de la synthèse des bactériocines. Nous n'avons jamais observé, jusqu'à présent, la synthèse simultanée d'un phage virulent et d'une bactériocine par la même bactérie. Comme nous ne connaissons rien des phénomènes physiologiques qui conduisent à la production d'une bactériocine par une bactérie, comme nous ignorons notamment comment se fait le passage de cet antibiotique dans le milieu, il est impossible actuellement de préciser le mécanisme de ce phénomène d'accumulation. Nous ne pouvons que formuler deux hypothèses à ce sujet :

a. Si l'on admet avec Mujama et ses collaborateurs ([5]) que les bactériocines (ou plutôt leur fraction protéinique) sont synthétisées dans le cytoplasme bactérien, il est possible que le phénomène d'accumulation provoquée par l'induction lysogénique provienne d'une diminution de la perméabilité de la membrane cytoplasmique à l'égard des bactériocines [le rôle de la paroi dans ce phénomène est exclu ([2])].

b. Si l'on admet, au contraire, que les bactériocines ne peuvent pas franchir la membrane cytoplasmique, mais qu'elles sont synthétisées sur la face externe de cette dernière, il est possible que le phénomène d'accumulation soit dû à l'inhibition, dans cette membrane, d'une enzyme responsable de la mise en liberté de ces bactériocines dans le milieu ([3]).

(*) Séance du 15 octobre 1962.
([1]) F. Jacob, *Les bactéries lysogènes et la notion de provirus*, Masson, Paris, 1954.
([2]) Y. Hamon et Y. Péron, *Arch. Roum. Path. Exp. Microb.*, 21, 1962, p. 342.
([3]) G. Ivanovics et L. Alföldi, *J. Gen. Microb.*, 16, 1957, p. 522.
([4]) P. Fredericq, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 399.
([5]) A. Mujama, S. Ichikawa et T. Amano, *Biken's Journal*, 2, 1959, p. 177.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h. R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 OCTOBRE 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

NOTICES NÉCROLOGIQUES

SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur ÉMILE ROUBAUD (*), *Membre de la Section de Zoologie*, par M. LOUIS FAGE.

Notre Confrère **ÉMILE ROUBAUD** nous a définitivement quittés le 30 septembre dernier. Depuis quelque temps, nous voyions ses forces physiques peu à peu l'abandonner. Cet ancien chasseur alpin, cet explorateur, qui, à l'époque héroïque, avait parcouru tant de milliers de kilomètres dans la brousse africaine, n'avançait plus que péniblement pour venir jusqu'à nous, accompagné par la dévouée compagne de sa vie.

Sa disparition nous prive d'un grand biologiste, qui joignait à un sens aigu de la nature les qualités d'un observateur remarquable et celles d'un expérimentateur ingénieux. Elle nous prive d'un Confrère doux et affable qui ne comptait que des amis. C'est avec une grande tristesse que, personnellement, j'évoque en ce jour cette amitié, vieille de plus de 60 ans, née au temps où, côte à côte, nous suivions en Sorbonne l'enseignement de Lacaze-Duthiers. Aussi est-ce avec une émotion particulière que je vais essayer de retracer brièvement l'œuvre de notre regretté Confrère.

Émile Roubaud naquit à Paris le 2 mars 1882. Son goût précoce pour les sciences naturelles, et spécialement pour les Insectes, fut encouragé par son oncle maternel J. Poirier, zoologiste, auquel on doit des travaux sur les Mollusques et les Helminthes. Ayant conquis ses titres universitaires, et déjà nanti d'une collection d'étude rassemblée par ses soins, il entra au Muséum dans le laboratoire d'E.-L. Bouvier, qui occupait alors la chaire d'Entomologie. Dans ce monde si vaste des Insectes, il s'appliqua bientôt, suivant les conseils de son maître, à l'étude des mouches, des moustiques et plus généralement des Insectes piqueurs dont on commençait à connaître le rôle dans la transmission des grandes maladies parasitaires des régions chaudes. L'orientation de ses recherches, ses travaux déjà publiés sur les Diptères piqueurs du groupe des Simulies attirèrent l'attention d'Émile Roux, qui vit d'emblée tout le fruit que l'Institut Pasteur

pourrait retirer de la collaboration d'un zoologiste ainsi spécialisé. Du Muséum, où il n'avait fait qu'un rapide séjour, Roubaud passa donc dans ce grand Établissement dès la fin de 1905, et c'est là, sans interruption, que devait s'accomplir toute sa carrière.

Son œuvre scientifique porte principalement sur l'épidémiologie tropicale, la parasitologie, l'entomologie et la biologie générale. Tel est, tout au moins, le champ de ses plus belles découvertes.

A peine installé à l'Institut Pasteur, Roubaud fut initié par Félix Mesnil à l'étude des Protozoaires pathogènes et, en particulier, des Trypanosomides, dont certains, agents de la maladie du sommeil, faisaient d'énormes ravages en Afrique tropicale. On savait que les Glossines ou mouches tsé-tsé jouaient un rôle dans la transmission de cette maladie, mais on ignorait par quel mécanisme.

C'est alors que Roubaud fut désigné pour faire partie, comme zoologiste, de la mission constituée par la Société de Géographie, le Muséum et l'Institut Pasteur, pour éclaircir ce mystère, et qui, sous la direction du Docteur G. Martin et avec la participation du Docteur A. Lebœuf, devait, de 1906 à 1908, parcourir, dans les conditions qu'on imagine, plus de 600 km de brousse au Congo.

Les résultats obtenus furent magnifiques, inattendus, et révélèrent, par la connaissance approfondie de la biologie singulière des Glossines et de l'évolution du parasite qu'elles hébergent, les processus d'infestation restés jusque-là inconnus.

Biologie singulière, en effet, de ces mouches dont l'aspect extérieur est cependant si voisin de celui de nos mouches communes. Leur particularité tient à ce que, strictement parasites, elles ne peuvent vivre que de sang qu'elles puisent, dans leur habitat normal, chez les animaux de la grande faune sauvage. Elles se reproduisent par viviparité et leurs larves, enfermées dans le sac utérin de la mère, se nourrissent d'une sécrétion produite par les glandes maternelles; celle-ci vient sourdre à l'extrémité d'une papille formant tétine que suce la larve, grâce à une expansion linguiforme de son pharynx. Il s'agit d'un véritable allaitement.

Quant à leurs parasites, c'est seulement dans la salive de l'adulte qu'ils peuvent accomplir leur évolution. Évolution compliquée qui comporte la transformation des flagellés mobiles du sang en une forme fixée, ou forme leptomonadienne, qui se multiplie dans la salive puis fait retour à la forme libre initiale. Chez aucun autre insecte piqueur, semblables transformations n'étaient connues.

Tous ces points élucidés par Roubaud, de même que l'écologie de la Glossine — mouche tropicale, extrêmement sensible à la sécheresse, à la chaleur et à l'action des rayons solaires, inféodée à l'ombre des cordons forestiers du bord des eaux — il restait à savoir si d'autres insectes piqueurs, bien que ne pouvant assurer l'évolution du parasite, n'étaient pas susceptibles de le véhiculer et de contribuer, ne serait-ce que passivement, à

l'extension du fléau. Des expériences précises montrèrent qu'il en était bien ainsi et qu'en particulier le moustique de la fièvre jaune pouvait convoyer ce virus humain d'un sujet à l'autre.

De cette riche moisson Roubaud fit le sujet de sa thèse, qui lui valut sa première distinction académique, le prix Montyon de Médecine et Chirurgie 1910, qu'il partagea avec les Docteurs Martin et Lebœuf. Tous les trois, en effet, avaient fondé au Congo un laboratoire bactériologique qui devint, peu après, l'Institut Pasteur de Brazzaville; tous les trois avaient jeté les bases scientifiques de la lutte contre les tsés-tsés et établi les règles de prophylaxie du mal redoutable qu'elles propageaient.

Cette première mission fut presque immédiatement suivie d'une seconde ayant pour cadre l'Afrique occidentale. De 1909 à 1912, Roubaud, en compagnie du Docteur G. Bouet, parcourut du Sénégal au Dahomey près de 10 000 km dans le but de préciser l'étude des Glossines et de leurs parasites dans l'étendue de ces provinces où s'exerçaient leurs ravages tant sur les hommes que sur les troupeaux. Une carte put être établie qui situait la répartition générale de la maladie du sommeil et des trypanosomiases animales, celle des tsés-tsés d'espèces diverses et des peuplements de gros gibier qui les entretiennent. Documentation fondamentale qui, jointe à l'étude de la biologie des neuf espèces de Glossines reconnues et à celle de leur rôle pathogène expérimentalement décelé, a servi de base à l'assainissement de tous ces territoires.

Bien qu'après ces deux longues et fructueuses missions Roubaud eût été en droit de prendre quelque repos dans le calme du laboratoire, il n'hésita pas à repartir dès 1913 pour l'Afrique tropicale où de graves dégâts étaient causés par certains insectes aux graines des arachides dont la culture et l'exportation font la principale richesse du Sénégal. La manière dont il résolut ce problème montre bien ces qualités remarquables d'observateur dont il était doué. Il constata que les parois des gousses d'arachides étaient percées de petits orifices et reconnut que ces perforations étaient l'œuvre de termites qui, en période de sécheresse, venaient y puiser l'humidité nécessaire. Aucun autre dégât n'était fait par eux; mais ces orifices constituaient autant de portes ouvertes à toute une faune de Coléoptères prédateurs qui prélevaient un bon tiers de la récolte.

Au cours de ses randonnées africaines, Roubaud avait fait de nombreuses observations qu'il n'avait pas eu le temps d'exploiter, mais qu'il mit en œuvre dès qu'une existence plus stable lui fut permise dans le laboratoire qu'Émile Roux mit à sa disposition à l'Institut Pasteur. C'est là notamment qu'il acheva ses remarquables études sur les mœurs des guêpes sociales et solitaires africaines qui le conduisirent à reconnaître la part de l'intérêt individuel dans le fondement essentiel de la vie sociale des insectes.

Il reconnut également que ces guêpes sociales ont pour particulier ennemi une mouche qui tue leurs larves dans le cocon. Or, par une aberration singulière de l'instinct, ces guêpes dilacèrent les cocons ainsi para-

sités, pour en extraire la dépouille des victimes, mais libèrent en même temps leurs pires ennemis.

C'est là qu'il conçut les premières expériences sur un sujet qui le préoccupait vivement et qui devaient l'amener à une belle découverte de conséquences pratiques. Il s'agit de l'existence, chez des insectes piqueurs d'une même espèce, de races zoophiles et de races anthropophiles.

Il avait été déjà éveillé à cette idée en constatant que la maladie du sommeil, strictement humaine, était surtout répandue dans les régions pauvres en animaux sauvages, comme si ces derniers, en attirant et retenant sur leurs troupeaux la grande majorité des Glossines, jouaient un rôle protecteur vis-à-vis de l'Homme.

Or, durant la Grande Guerre, Roubaud remarqua que, malgré le nombre considérable de contingents impaludés venant du front d'Orient et répandus sur notre territoire, malgré la présence normale d'Anophèles vecteurs du paludisme, le taux antérieur de l'endémie n'avait pas sensiblement augmenté. C'est alors qu'il put établir sur des bases anatomiques et expérimentales que, chez notre Anophèle commun, s'étaient différenciées deux races, l'une anthropophile répandue dans les régions ayant conservé un caractère palustre nettement accusé, l'autre zoophile s'attaquant de préférence aux animaux dans les régions spontanément assainies où le bien-être du bétail est assuré. C'est la race que le grand zoologiste Grassi, confirmant les conclusions de Roubaud, a qualifiée de « race absolument misanthrope ». Tel était le facteur, lié à l'amélioration de la vie agricole, qui s'était opposé à l'envahissement redouté du paludisme sur notre territoire.

Cette notion de races physiologiques est devenue classique. Roubaud lui-même en a donné un autre exemple à propos de notre moustique commun, *Culex pipiens*, en distinguant une race urbaine pouvant se reproduire en tout petit espace sans prendre de nourriture à l'état adulte, d'une race rurale ne vivant pas en espace confiné et obligée de se nourrir de sang pour se reproduire. Il démontrera plus tard que sous le nom de *Culex pipiens* sont confondues deux espèces fondamentales, *C. pipiens* et *C. autogenicus*, chacune d'elles représentant un ensemble collectif de biotypes différents ou sous-espèces élémentaires dont certains modes de croisement provoquent la mort des descendants hybrides dans les œufs ; ces intercroisements abortifs intervenant ainsi dans la nature comme un puissant moyen spontané de réduction des populations.

Parmi tant d'autres recherches de biologie générale poursuivies par Roubaud, on peut citer celles qu'il entreprit avec patience sur les diapauses, c'est-à-dire sur les cas d'inertie évolutive survenant sous des influences diverses. S'adressant à différents types de mouches, au moustique commun ou à celui de la fièvre jaune, il montra que les larves ainsi arrêtées dans leur développement — parfois en raison du vieillissement maternel — nécessitent, pour achever leur évolution, l'action d'agents réactivants d'ordre physique, chimique ou biologique non sans analogie avec ceux qui per-

mettent d'obtenir la parthénogenèse expérimentale. De tels phénomènes sont très fréquents dans la nature; il suffit de rappeler l'existence des œufs d'hiver, des œufs durables qu'on trouve chez de nombreux Crustacés et Vers inférieurs.

Si j'arrête là l'exposé des travaux d'Émile Roubaud, c'est bien seulement parce qu'il m'a fallu faire un choix parmi les publications consacrées à une œuvre remarquablement abondante. Il me suffira d'ajouter que toutes ses recherches portent la marque de la même perspicacité, de la même finesse, de la même invention, et que les mémoires qui en retracent les résultats sont écrits en un style clair et si attachant que, n'était sa précision, il masquerait les difficultés des sujets abordés.

Toutefois, il me faut encore signaler que la plupart de ces recherches, comme celles de tout bon pastorien, se sont traduites sur le plan pratique, par des mesures de défense efficaces. Rappelons, en particulier, la destruction des Glossines par l'éclaircissement méthodique de leurs gîtes, la zooprophylaxie du paludisme par la déviation animale des Anophèles, l'application des mesures antilarvaires aux œufs durables du moustique de la fièvre jaune.

Ces préoccupations ont toujours été présentes à son esprit. « Qu'il s'agisse, écrit-il, d'hygiène humaine ou d'hygiène animale, de préserver les populations contre les grands fléaux naturels, d'accroître le bien-être et la prospérité économique des terres chaudes, c'est presque toujours à l'insecte qu'il faut en revenir si l'on désire édifier sur un terrain solide les mesures d'action utiles. » Ainsi se trouve expliquée sa spécialisation si féconde d'entomologiste.

Après avoir accompli tant de missions longues et fatigantes, Roubaud vivait retiré dans son étroit laboratoire de l'Institut Pasteur où il faisait figure de travailleur solitaire. En fait, il se montrait très accueillant dans ce laboratoire peuplé des élèves qu'il avait formés et marqué par le passage de ses collègues étrangers qui le tenaient en grande estime. Mais son excessive modestie, une surdité allant sans cesse en s'aggravant favorisaient un isolement où le portait assez, d'ailleurs, la nature méditative de son esprit.

La notoriété de ses travaux lui avait ouvert les portes de nombreuses Sociétés scientifiques et Académies, françaises et étrangères. Président d'honneur de la Société de Pathologie exotique dont il avait reçu la grande médaille d'or et qui fit frapper, pour le cinquantenaire de sa fondation, une médaille à son effigie; membre de l'Académie des Sciences coloniales, de l'Académie d'Agriculture, il fut des nôtres dès 1938. Partout, il ne laissera que des regrets.

Je prie Mme Émile Roubaud et ses enfants d'accepter l'hommage de nos sentiments attristés.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

Notice nécrologique sur Henri Baulig (*),
Correspondant pour la Section de Géographie et Navigation
par M. **Pierre Tardi.**

Henri Baulig est né à Paris le 17 juin 1877. Il vient de s'éteindre à Ingwiller (Bas-Rhin) le 8 août 1962, soit à l'âge de 85 ans, laissant derrière lui une œuvre importante en Géographie, notamment dans le domaine de la Géomorphologie.

Au cours d'un séjour aux États-Unis tout au début de sa carrière, il avait été attiré à la Géomorphologie par l'éminent maître que fut William Morris Davis (1850-1934, élu Correspondant de notre Compagnie pour la Section de Géographie et Navigation le 28 avril 1913) dont il suivit par la suite les théories concernant le modelé *d'érosion normale* (ou fluviale) et les *cycles d'érosion*, ainsi que la théorie plus générale de *l'eustatisme.*

Rentré en France, il publie en 1923 sa thèse sur le sujet : *Le plateau central et sa bordure méditerranéenne, étude morphologique :* après avoir d'abord porté son effort sur la bordure orientale du Massif Central qui domine de 1000 m la vallée du Rhône, il se trouve progressivement entraîné à élargir largement le cercle de ses recherches et à en insérer les résultats dans une théorie générale dont il se fera l'actif défenseur. Ce travail devait consacrer Henri Baulig comme un chef d'École dans le domaine de la Géomorphologie.

Après avoir enseigné pendant sept ans à l'Université de Rennes, Baulig fit partie de l'élite qui fut appelée en 1919 à organiser l'Université de Strasbourg, pour imposer, dès le début du retour à la France, la supériorité de notre culture. Il s'y est affirmé comme un maître et son Laboratoire a été fréquenté par les étudiants étrangers, autant que par les jeunes chercheurs d'autres Universités françaises.

Baulig accepta de se charger de la publication du tome XIII de la *Grande Géographie universelle* dont P. Vidal de la Blache et L. Gallois avaient établi le plan. Il publia ainsi en 1935-1936 deux forts volumes consacrés à *l'Amérique Septentrionale* qui ont notablement contribué à sa réputation à l'étranger et notamment aux États-Unis, où cet Ouvrage est devenu classique.

Au cours des Assemblées générales de l'Union Géographique Internationale, ses interventions furent toujours l'objet d'une attention générale. A l'Assemblée générale de Varsovie (1934), il présidait la Section de Morphologie. A l'Assemblée générale d'Amsterdam (1938), il fut élu, en remplacement de D. W. Johnson, Président de la Commission permanente des Terrasses.

Atteint par la limite d'âge en 1947, il publie en 1948 : *Problèmes des Terrasses*, en 1950 : *Essais de Géomorphologie*, en 1956 : *Vocabulaire de Géomorphologie*. Une Note publiée aux *Comptes rendus* en 1952 : *Eustatisme et Isostasie* lui permet de préciser ses conceptions concernant les liaisons entre la théorie eustatique et la grande théorie géophysique, géodésique et géologique de l'isostasie.

Le prix Victor Noury en 1930 et un prix Binoux en 1947 devaient souligner l'estime dans laquelle étaient tenus les travaux d'Henri Baulig par notre Académie, qui l'avait élu Correspondant pour la section de Géographie et Navigation le 13 juin 1949.

La théorie générale de *l'eustatisme* concerne, comme on le sait, l'étude des variations du niveau général des Océans, lesquelles ont provoqué de nombreux aplanissements considérés comme ayant eu une grande importance sur l'évolution du relief. Ces aplanissements sont particulièrement nets dans les massifs anciens, à partir du Miocène et l'on y distingue généralement les niveaux 380, 280, 180 et 100 m. Ces théories ne sont pas admises uniformément de nos jours et certains auteurs ont montré que d'importantes déformations tectoniques expliquaient la localisation de certains rivages anciens utilisés comme preuves de ces variations du niveau marin.

Il semble par contre que les variations glacio-eustatiques du niveau marin au Quaternaire soient confirmées sans cesse par de nouveaux faits.

Les mêmes problèmes se posent pour toutes les théories générales qui essaient d'expliquer les particularités de la croûte terrestre par un schéma simplifié : la théorie de l'isostasie par exemple ou celle des plis-racines des chaînes de montagnes. La réalité au cours des différentes époques géologiques fut certainement horriblement complexe et échappe à toute schématisation qu'on essaierait de pousser à l'extrême. Mais la mise au point de certaines de ces théories ou de certains de ces schémas n'en permet pas moins de jeter sur ces problèmes des lueurs qui sont souvent d'un extrême intérêt pour une meilleure compréhension de l'histoire de notre globe.

Ainsi en a-t-il été des théories défendues par Henri Baulig.

Personnalité aussi vigoureuse que modeste, en suivant simplement la voie de la Recherche et de l'Enseignement, Henri Baulig a largement contribué aux progrès de la Géomorphologie et à la réputation de l'école géographique française.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

CORRESPONDANCE.

L'Académie reçoit les lettres de candidature :

— de M. **Gaston Cordier**, à la place vacante, dans la Section de Médecine et Chirurgie, par la mort de M. *Henri Mondor*;

— de MM. **Jacques Pomey** et **Paul Bastien**, à la place vacante, dans la Section des Applications de la science à l'industrie, par la mort de M. *Albert Portevin*;

— de M. **Jean Verne**, à la place vacante, parmi les Académiciens libres, par la mort de M. *Armand de Gramont.*

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Albert Caquot** (*) s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie les trois volumes des *Comptes rendus* du dernier *Congrès de mécanique des sols* dont je présidais le Comité d'organisation. Ce congrès qui comptait plus de mille savants et ingénieurs s'est tenu à Paris en juillet 1961.

Les comptes rendus des discussions viennent de paraître et les trois tomes renferment des centaines de communications.

Cette science nouvelle du sol est difficile en ce qu'il faut considérer simultanément trois tenseurs, celui des contraintes du milieu solide, celui de ses déformations, et celui de l'eau interstitielle.

Et leurs relations sont beaucoup plus complexes que celles qui concernent les milieux de l'élasticité.

Le point de départ est l'étude de Coulomb au XVIII[e] siècle, mais sous sa forme actuelle elle ne date que d'une cinquantaine d'années par les premières études du Professeur Tersaghi.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Gaston Julia** : Le tome III des *Œuvres de Camille Jordan*, publiées sous sa direction par M. Jean Dieudonné;

— par M. **Francis Perrin** : la deuxième édition, révisée, de son Ouvrage *Mécanique statistique quantique*, qui constitue le fascicule V du tome II : *Les applications de la théorie des probabilités aux sciences mathématiques et aux sciences physiques*, du *Traité du calcul des probabilités et de ses applications*, par Émile Borel;

— par M. **Nil Ratan Dhar** : un fascicule intitulé : *Nitrogen fixation by organic matter in soil improvement.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Alfred Lacroix. *Minéralogie de la France et de ses anciens territoires d'Outre-mer. Description physique et chimique des minéraux. Étude des conditions géologiques de leurs gisements.* Tome II. Nouveau tirage.

2° Commissariat à l'énergie atomique. Rapports n° 2104 : *Contribution à l'étude de la microstructure du bioxyde d'uranium*, par Alexandre Porneuf ; n° 2116 : *Contribution à l'étude des lacunes dans l'argent et l'uranium*, par Yves Quéré (Thèses, Paris).

3° H. Grisollet, B. Guilmet et R. Arléry. *Climatologie. Méthodes et pratiques.*

4° *L'origine de la vie. Quelques aspects du problème.* Textes choisis et préfacés par Marcel Florkin.

5° Société pour l'étude et la réalisation d'engins balistiques. Service documentation. *Unités de mesure. Table de coefficients de conversion.*

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Sur les tourbillons.*
Note (*) de M. **Charles Camichel.**

L'auteur résume et commente les résultats des recherches concernant les variations spécifiques d'un tourbillon de colorant et les variations spécifiques également d'un filet de colorant dans un tourbillon en eau pure (au début) [(5), (6), (7), (8)], la périodicité des variations et les généralités sur les colorants.

Résumons d'abord les résultats de nos recherches concernant les variations spécifiques : 1° d'un tourbillon de colorant; 2° d'un filet de colorant.

1° Le tourbillon de colorant est constant pour un faible débit, c'est-à-dire qu'il ne présente pas de variations, que l'édifice d'écoulement ne change pas de forme; dès que le débit du tourbillon atteint une certaine valeur critérium, le tourbillon de colorant varie (2). Nous avons démontré la périodicité de ces variations, mesuré leurs périodes moyennes en fonction du débit du tourbillon et montré que leur fréquence augmente avec le débit du tourbillon (6). Chaque période des variations comprend entre les deux repères un certain nombre de formes de l'édifice d'écoulement, toujours les mêmes et placées dans le même ordre, sauf quelques perturbations. La place nous a toujours manqué pour le montrer en publiant, en même temps, deux périodes complètes où l'on distingue les variations qui se correspondent, dans les périodes respectives. Nous le ferons, dans la prochaine Note, à propos des *variations de l'écoulement* dont les périodes comprennent un nombre beaucoup plus faible de variations distinctes. Nous avons montré seulement à propos des colorants que les variations correspondantes de deux colorants différents, dans leurs périodes respectives, pour le même débit du tourbillon, sont exactement pareilles : variation (*fig.* 9 *a*) obtenue avec le chlorure d'argent identique à la variation correspondante (*fig.* 9 *b*) obtenue avec la fluorescéine; variation (*fig.* 10 *a*) obtenue avec le chlorure d'argent identique à la variation correspondante (*fig.* 10 *b*) obtenue avec le sirop d'orgeat (5).

2° Le filet de colorant dans un tourbillon en eau pure (au début) est constant pour un faible débit du tourbillon, c'est-à-dire qu'il ne présente pas de variations, qu'il ne change pas de forme. A partir d'un certain débit du tourbillon, des variations irrégulières du diamètre des spires du filet de colorant se produisent. La périodicité se manifeste ensuite pour des débits

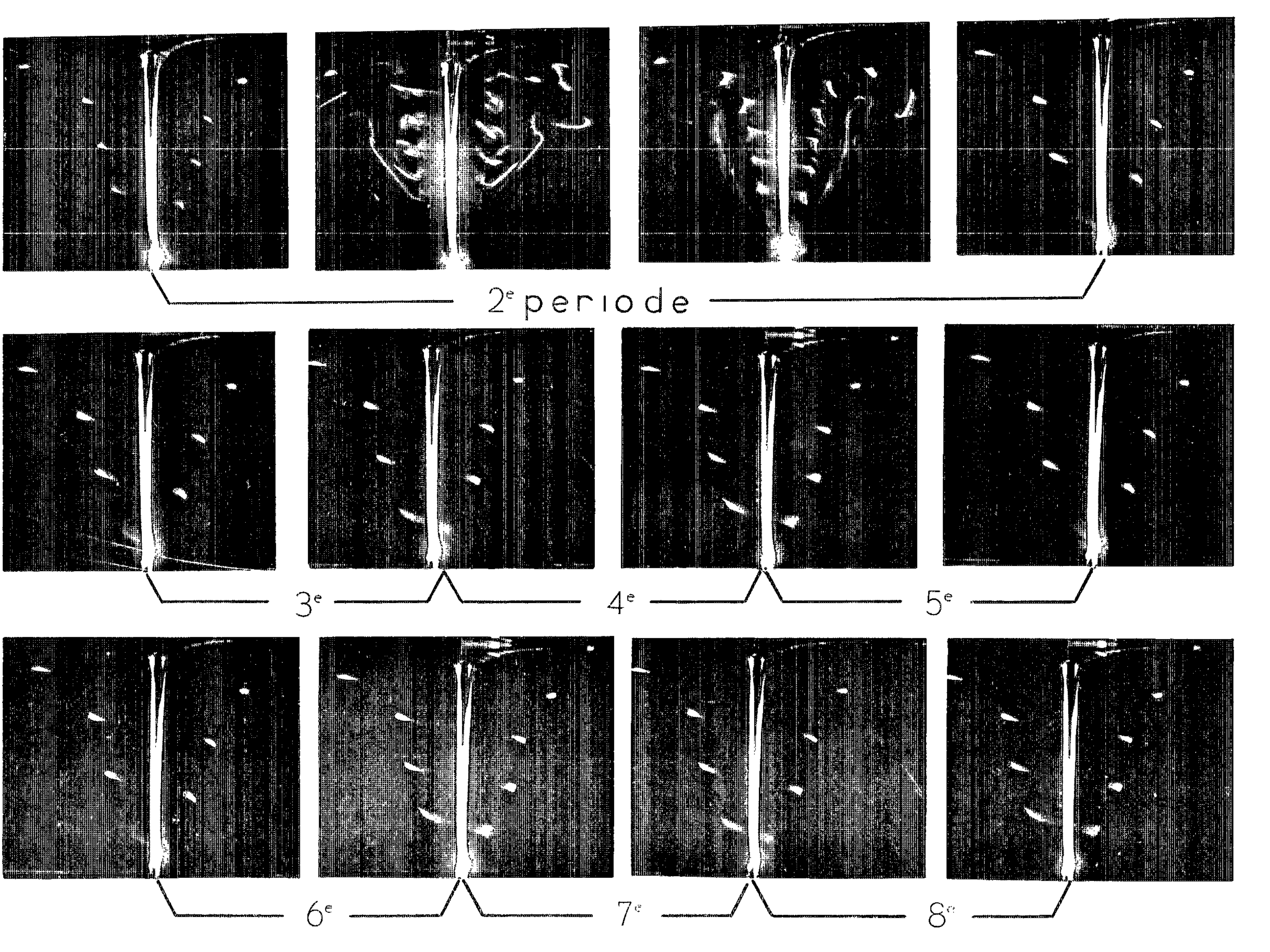


Fig. 1. — Enregistrement de sept périodes. — 2e période : 38 sec. — 3e période : 43 sec. — 4e période : 50 sec. — 5e période : 36 sec. — 6e période : 47 sec. — 7e période : 48 sec. — 8e période : 54 sec., la 1re période a déjà été donnée dans la Note (¹).

plus élevés du tourbillon ([8]). Voici comment : le filet de colorant présente des variations beaucoup plus intéressantes d'ailleurs que celles d'un tourbillon complet de colorant. Les *filets repères* si utiles pour la détermination de la période des variations *apparaissent naturellement et l'encadrent.* Deux exemples pour les variations d'un filet simple de colorant [*fig.* 5 de la Note ([6]) et *fig.* 3, planche de la Note ([8])] et, pour les variations d'un filet complexe de colorant, ce filet qui est *constant* pour les faibles débits du tourbillon : 18 cm^3/s [exemple : *fig.* 4 de la Note ([7])] devient *variable* pour les forts débits du tourbillon : 41 cm^3/s en *se simplifiant naturellement comme repère* (c'est-à-dire quand, au cours de la période, il devient naturellement repère) [exemple : *fig.* 5 de la Note ([7])]; tandis qu'il faut rechercher et choisir comme nous l'avons fait dans le film, *les repères*, pour déterminer la période des variations du tourbillon de colorant [exemple : *fig.* 3 de la Note ([6])].

L'interprétation de *la première période* des variations du filet de colorant ainsi déterminée par les repères est très facile; on voit immédiatement qu'elle comprend, dans les trois cas : la formation de l'édifice d'écoulement et sa disparition. Il n'en est pas de même pour la période des variations du tourbillon complet de colorant qu'il est difficile d'interpréter.

Nous donnerons prochainement dans un autre domaine un quatrième exemple de période des variations d'un filet concordant complètement avec les trois premiers cas cités dans la présente Note.

La fréquence des variations du filet de colorant augmente avec le débit du tourbillon : voir le Tableau des TQ ([8]).

La supériorité du filet de colorant dans un tourbillon en eau pure par rapport au tourbillon complet de colorant, pour l'interprétation de la période des variations, provient de ce fait qu'un seul filet de colorant dans un tourbillon en eau pure est beaucoup plus simple que le tourbillon complet de colorant, ensemble complexe de filets de colorant ayant chacun leur individualité propre. C'est la raison pour laquelle nous avons songé, dès le début de nos recherches, à utiliser ce filet, malgré les difficultés prévues :

Dans cette expérience du filet de colorant dans un tourbillon en eau pure (au début), le filet et l'eau se renouvellent constamment; malgré cela celle-ci se salit légèrement, dans le parcours du filet de colorant, et la période qui existe toujours, comme le montre la succession des repères qui a été observée pendant quatre jours consécutifs (26, 27, 28, 29 et 30-6-62), la période perd la précision remarquable qu'elle avait au début pendant la première période [*fig.* 3, Note ([8])], mais il s'établit dans le phénomène un état, une sorte de *modus vivendi* entre le filet de colorant et l'eau environnante, et la période mesurée par le passage des repères devant l'observateur peut être ainsi enregistrée dans une expérience de longue durée. Il suffit de verser de temps en temps un peu de colorant dans l'entonnoir de celui-ci.

La planche I représente l'enregistrement de sept périodes consécutives des variations du filet de colorant après la première période qui a été déjà donnée dans la dernière Note ([8]) nous avons placé dans la deuxième période deux variations seulement intermédiaires entre les deux repères. Les autres périodes n'en contiennent pas, faute de place. Nous devons remarquer que les divers repères ne sont pas tous pareils : les uns comprennent 4 spires, les autres 3 spires. Cela provient de ce fait que les photographies ne sont pas prises rigoureusement quand le filet de colorant, qui varie constamment, redevient exactement simple filet repère.

Généralités sur les colorants. — Il nous faut maintenant compléter ce que nous avons déjà dit à leur sujet dans les Notes précédentes ([5]), ([6]), ([7]), ([8]) : Les colorants sont des corps qui, mélangés en petite quantité à l'eau, permettent une analyse plus fine des phénomènes observés. Les deux propriétés fondamentales des colorants peuvent être démontrées par une expérience très simple, ce qu'on appelait jadis une expérience de cours : un tourbillon *constant* est produit avec de l'aluminium seul comme toujours par l'écoulement de l'eau contenue dans le petit bassin en plexiglas muni à sa partie inférieure aval d'un orifice en mince paroi, la plaque obstacle inclinée est placée, comme toujours, dans le courant pour maintenir l'orientation de la veine dans le même sens, en détruisant la symétrie du système et pour éviter par conséquent les variations spontanées de l'écoulement qui se produiraient sans cette précaution. Nous jetons dans le tourbillon un peu de colorant : 1° l'édifice d'écoulement se forme et apparaît immédiatement avec beaucoup de netteté. C'est le phénomène de l'agglomération des filets de colorant dont nous avons parlé dans les diverses Notes précédentes ([1]) et 2° en même temps les variations spécifiques du tourbillon dues au colorant se manifestent sur l'édifice d'écoulement (si le débit du tourbillon n'est pas trop faible, c'est-à-dire inférieur au critérium des variations du tourbillon de colorant ([2]).

Les corps qui ne sont pas des colorants, c'est-à-dire qui n'ont pas été choisis comme tels dans l'opération [(*fig.* 1 ([6])] peuvent le devenir. C'est ainsi que dans l'opération 1 [*fig.* 2 de la Note ([7])] formation d'un filet complexe constant de colorant, en faisant l'expérience avec un filet d'aluminium, M. Monferran a vu les surfaces se former comme si l'on avait affaire à un colorant. L'aluminium avait été détérioré par un long séjour dans l'eau ou bien était devenu colorant par l'action du tourbillon.

Nous n'avons jamais parlé de l'influence de la teneur en colorant parce qu'elle ne paraissait pas intervenir. Il est bon de le confirmer par des expériences précises, c'est ce que nous ferons dans une autre Note.

(*) Séance du 1er octobre 1962.

([1]) L'existence dans la coupe verticale de l'édifice d'écoulement de filets distincts isolés [*fig.* 3 et 5 de la Note ([3])] n'est nullement en contradiction avec le phénomène d'agglomération des filets dont nous parlons ici, ces filets distincts sont en réalité des aggloméz

rations de filets; nous avons dit *loco citato* « quand le filet de colorant est assez *épais* son intersection avec le plan éclairé apparaît sous forme de petits cercles boules qui se distinguent de la courbe de colorant reliant les filets voisins » terme actuel : édifice d'écoulement. Nous attirons l'attention du lecteur sur la magnifique structure de l'édifice d'écoulement de la figure 11. Nous comptons en parler dans les prochaines Notes.

(2) A propos du critérium des variations du tourbillon de colorant, disons que ce critérium, que nous avons oublié de donner dans la dernière Note (8) est Q environ 9,0 cm^3/s.

(3) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 332.

(4) *Comptes rendus*, 250. 1960, p. 34.

(5) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3250.

(6) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 485, *fig.* 3 et 4, *fig.* 5.

(7) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 387, *fig.* 4, *fig.* 5.

(8) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1548 et 1549, *fig.* 3.

(*Laboratoire d'Hydraulique du C. N. R. S. à l'E. N. S. E. E. N. T.,*
2, rue des Écoles, Toulouse.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Fonctions pseudo-aléatoires et fonctions presque périodiques.* Note (*) de M. **Jean-Paul Bertrandias**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Dans cette Note, on prendra une définition des fonctions pseudo-aléatoires légèrement différente de la définition classique donnée dans [1]. On verra que ce point de départ permet d'approfondir la théorie des fonctions pseudo-aléatoires et ses relations avec celle des fonctions presque périodiques.

On appellera *fonction pseudo-aléatoire* (p. a.) une fonction complexe de la variable réelle t, localement intégrable, telle que la fonction de corrélation

$$\gamma(h)=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T}f(t+h)\overline{f(t)}\,dt=M_t f(t+h)\overline{f(t)};$$

(1) existe;

(2) soit continue pour $h=0$;

(3) soit nulle en moyenne quadratique, c'est-à-dire

$$M_h|\gamma(h)|^2=\lim_{H\to\infty}\frac{1}{2H}\int_{-H}^{H}|\gamma(h)|^2\,dh=0.$$

On ne suppose plus comme dans [1] que $f(t)$ est bornée, que t est positif et la condition (3) remplace la condition plus forte $\gamma(\infty)=0$.

1. D'après des théorèmes connus, ces hypothèses entraînent que :

Théorème I. — *$\gamma(h)$ est bornée par $\gamma(0)$* [[3], th. 25], *continue pour tout h* [[3], th. 26], *de type positif* [[1], th. 1] *et il existe une fonction $\alpha(\omega)$ non décroissante et bornée telle que*

$$\gamma(h)=\int_{-\infty}^{\infty}e^{i\omega h}\,d\alpha(\omega).$$

D'après les propriétés des fonctions de type positif [[3], th. 24 et 32] :

Théorème II. — *La fonction spectrale $\alpha(\omega)$ est continue.*

L'intérêt de la condition (3) vient de ce qu'elle est équivalente à la continuité de $\alpha(\omega)$.

Théorème III. — *Si ξ et λ sont des constantes réelles et si $f(t)$ est pseudo-aléatoire, les fonctions $f(t+\xi)$ et $e^{i\lambda t}f(t)$ sont aussi pseudo-aléatoires.*

En effet, les fonctions de corrélation correspondantes sont $\gamma(h)$ et $e^{i\lambda h}\gamma(h)$, qui ont bien les propriétés exigées.

Entre les moyennes attachées à une fonction $f(t)$ telle que $\gamma(h)$ existe, on a l'inégalité

$$\limsup_{T\to\infty}\left|\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T}f(t)\,dt\right|^2\leq M_h\gamma(h)=\alpha_0,$$

α_0 étant le saut de la fonction $\alpha(\omega)$ pour $\omega=0$. La démonstration de cette formule se fait en adaptant les méthodes indiquées dans [[1], th. 2, 3 et 4] aux nouvelles hypothèses.

De l'inégalité

$$|M_h \gamma(h)|^2 \leqq M_h |\gamma(h)|^2$$

et des propriétés déjà vues des fonctions pseudo-aléatoires, on déduit :

THÉORÈME IV. — *La moyenne d'une fonction pseudo-aléatoire existe et est nulle.*

THÉORÈME V. — *La transformée de Fourier-Bohr d'une fonction pseudo-aléatoire*

$$c(\lambda) = M_t e^{i\lambda t} f(t)$$

existe et est identiquement nulle.

Les fonctions pseudo-aléatoires sont presque périodiques au sens de Hartman et appartiennent à l'espace H_0 défini par J. P. Kahane ([2]).

THÉORÈME VI. — *Si $f(t)$ est pseudo-aléatoire et si $\varphi(t)$ est presque périodique au sens de Besicovitch* B^2 *(p. p.* B^2*) le produit $f(t)\,\varphi(t)$ a une moyenne nulle.*

En effet, il existe une suite de polynomes trigonométriques $P_n(t)$ tendant vers $\varphi(t)$ dans la métrique B^2. On a

$$\limsup_{T\to\infty}\left|\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} f(t)\,[\varphi(t) - P_n(t)]\,dt\right|^2 \leqq M_t |f(t)|^2 M_t |\varphi(t) - P_n(t)|^2.$$

Le second membre peut être rendu arbitrairement petit et, d'après les théorèmes III et IV, on obtient

$$\limsup_{T\to\infty}\left|\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} f(t)\,\varphi(t)\,dt\right|^2 = 0.$$

2. On appellera *fonction stationnaire* une fonction complexe de la variable *réelle* t, localement intégrable, qui puisse se mettre sous la forme

$$f(t) = p(t) + a(t),$$

où $p(t)$ est une fonction p. p. B^2 et $a(t)$ une fonction p. a., ces fonctions pouvant éventuellement être équivalentes à zéro pour la métrique B^2.

On appellera fonction *régulièrement pseudo-aléatoire* (r. p. a.) une fonction telle que la fonction $f(t+h)\overline{f(t)}$:

(1′) soit stationnaire en t pour tout h :

$$f(t+h)\overline{f(t)} = p(t, h) + a(t, h);$$

(2′) ait une transformée de Fourier-Bohr continue en h pour $h = 0$;

(3′) ait une composante presque périodique de norme nulle en moyenne quadratique (sur h)

$$M_h M_t |p(t, h)|^2 = 0.$$

On voit facilement qu'une fonction régulièrement pseudo-aléatoire est pseudo-aléatoire.

THÉORÈME VII. — *Si $f(t)$ est r. p. a. et appartient à* B^4 *et si $\varphi(t)$ est p. p.* B^4, *le produit $f(t)\,\varphi(t)$ est pseudo-aléatoire.*

D'après le théorème VI, la fonction de corrélation $\Gamma(h)$ du produit est donné par

$$\Gamma(h) = M_t p(t, h)\, \varphi(t+h)\overline{\varphi(t)}.$$

Soient $c(\lambda, h)$ et $c'(\lambda', h)$ les coefficients de Fourier-Bohr de $\varphi(t+h)\overline{\varphi(t)}$; $c'(\lambda', h)$ est une fonction continue en h. On a

$$\Gamma(h) = \sum_{\lambda+\lambda'=0} c(\lambda, h)\, c'(\lambda', h).$$

L'application de l'inégalité de Schwarz donne

$$\left(\sum |c(\lambda, h)\, c'(\lambda', h)|\right)^2 \leqq \sum_{\lambda} |c(\lambda, h)|^2 \sum_{\lambda'} |c'(\lambda', h)|^2 = M_t |p(t, h)|^2 M_t |\varphi(t+h)\overline{\varphi(t)}|^2$$
$$\leqq (M_t |f(t)|^4 M_t |\varphi(t)|^4)^{\frac{1}{2}}.$$

On en déduit que $\Gamma(h)$ existe et est continue en $h = 0$. Sa moyenne quadratique est nulle d'après (3').

Exemples de fonctions régulièrement pseudo-aléatoires. — Dans ([1]) est étudiée la classe W des fonctions de la forme $f(t) = e^{2i\pi\varphi\left(\widehat{\alpha t+\beta}\right)}$ ([4]) où $\varphi(x)$ est un polynome de degré $\nu \geqq 2$ dont le terme de plus haut degré $A_\nu x^\nu$ a un coefficient irrationnel. On a

$$f(t+h)\overline{f(t)} = e^{2i\pi\left(\widehat{\alpha h}+\delta\right)\varphi_1\left(\widehat{\alpha t+\beta}\right)},$$

où $\varphi_1(x)$ est un polynome dont le terme de plus haut degré est $\nu A_\nu x^{\nu-1}$ et où

$$\delta = 0 \quad \text{si} \quad \underset{\smile}{\alpha t+\beta} < 1 - \underset{\smile}{\alpha h}, \quad \text{c'est-à-dire si} \quad t \in I_1;$$
$$\delta = 1 \quad \text{si} \quad \underset{\smile}{\alpha t+\beta} \geqq 1 - \underset{\smile}{\alpha h}, \quad \text{c'est-à-dire si} \quad t \in I_2.$$

Si $\nu = 2$, $f(t+h)\overline{f(t)}$ est presque périodique de norme 1. Elle ne satisfait pas à (3').

Si $\nu \geqq 3$, on voit que $p(t, h)$ est la fonction caractéristique χ_{I_1} de I si $|h| < 1/\alpha$ et est identiquement nulle si $|h| \geqq 1/\alpha$. Elle satisfait bien aux conditions (2') et (3'). D'autre part, $a(t, h)$ est somme de deux fonctions

$$a_1(t, h) = \chi_{I_1} e^{2i\pi\left(\widehat{\alpha h}\right)\varphi_1\left(\widehat{\alpha t+\beta}\right)},$$
$$a_2(t, h) = \chi_{I_2} e^{2i\pi\left(\widehat{\alpha h}+1\right)\varphi_1\left(\widehat{\alpha t+\beta}\right)},$$

$a_2(t, h)$ est toujours pseudo-aléatoire, $a_2(t, h)$ l'est si $|h| \geqq 1/\alpha$ et la somme est p. a. si $|h| \geqq 1/\alpha$. Les fonctions de la classe W sont donc régulièrement pseudo-aléatoires pour $\nu \geqq 3$.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

([1]) J. BASS, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 87, 1959, p. 1 à 64.

([2]) J. P. KAHANE, *Studia Math.*, 21, 1962, p. 231 à 236.

([3]) N. WIENER, *The Fourier Integral and certain of its applications*, New-York, Dover Publ., 1933.

([4]) On note $\hat{x}$ la partie entière de x et $\underset{\smile}{x}$ sa partie fractionnaire.

PHYSIQUE PLANÉTAIRE. — *Mesure des dimensions du globe de la planète Mars.* Note (*) de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Danjon.

Les diamètres polaire et équatorial de Mars, mesurés avec une précision nouvelle, valent 6 710 et 6 790 km. L'atmosphère crée une erreur de 30 km, plus élevée en présence de voiles de poussière, mais du même ordre en bleu. La densité vaut 4,09; l'ellipticité de 0,117 suggère un noyau dense enveloppé de matériaux légers plus épais à l'équateur.

Les éphémérides donnent pour le diamètre équatorial de Mars à la distance 1 U. A. la valeur 9″,36. L'erreur atteint probablement 1 %.

En effet, les nombreuses déterminations effectuées à l'aide du micromètre à fils discutées par W. Rabe [1] donnent 9″,50 avec une dispersion de 2 à 3/100e. Les mesures de diamètres d'images photographiques n'atteignent pas 1 %. La détermination photographique de la trajectoire de petites taches entraînées par la rotation fournit le diamètre 9″,40 avec une précision voisine de 1 %, selon les résultats de R. J. Trumpler [2], puis surtout de H. Camichel [3]. Les héliomètres, les micromètres à double image peuvent donner d'excellents résultats mais n'ont été utilisés qu'avec de petits instruments; en 1948, à l'aide d'une lunette de 16,2 mm seulement, P. Müller mesura par double image 9″,50 [4].

Nouvel instrument de mesure. — J'ai réalisé et décrit en 1952 un nouveau micromètre biréfringent à grand dédoublement [5]. L'appareil dédouble jusqu'à 500 fois le pouvoir séparateur de la lunette sans introduire d'aberrations géométriques sensibles. Adapté au réfracteur de 60 cm du Pic du Midi, muni d'un grossissement de 1000 et utilisé à la faveur des circonstances atmosphériques favorables, le micromètre biréfringent délivre une précision voisine de 0″,05.

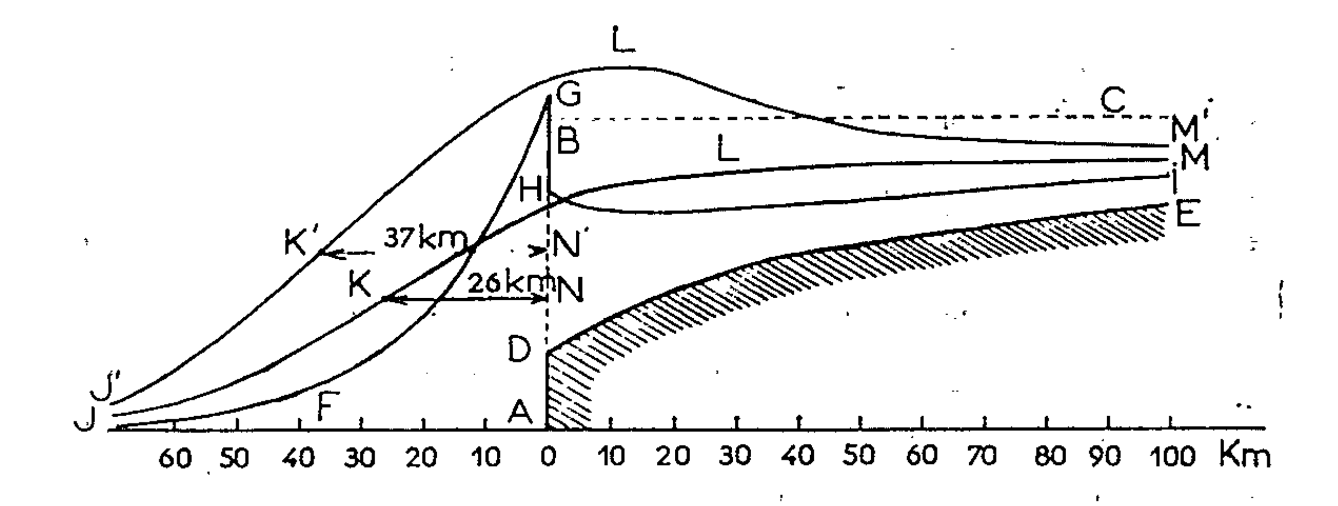
L'étalonnage de la constante est obtenu en visant au laboratoire à travers une petite lunette les intervalles équidistants alternativement clairs et sombres d'une grille. L'observateur constate l'évanouissement de l'image de la grille, chaque fois que le dédoublement vaut $(2n + 1)$ intervalles; il détermine de la sorte autant de points sur la courbe d'étalonnage. Les contrôles, pratiqués de temps à autre, s'accordent entre eux à 2,5/1000e.

La variation de la constante du micromètre et du foyer de la lunette avec la longueur d'onde sont déterminés simultanément en mesurant, à travers des filtres colorés successifs, le grand axe de l'anneau de Saturne, supposé indépendant de la longueur d'onde, ainsi qu'un choix d'étoiles doubles écartées.

Mesures recueillies sur la planète Mars. — L'opération fut menée à l'occasion des rapprochements exceptionnels de Mars et de la Terre, en juin 1954, septembre 1956 et novembre 1958. MM. H. Camichel et J. Focas se sont joints à moi pour pratiquer les observations. Afin d'éviter les effets

de la phase, nous nous étions astreints à ne mesurer le diamètre équatorial que dans les deux nuits qui précèdent ou suivent l'opposition exacte. Nous avons bénéficié de ciel clair et d'excellentes images à l'occasion des trois oppositions. Les mesures des diamètres équatoriaux D_e et polaires D_p furent relevées à travers cinq filtres colorés. Voici la liste des valeurs moyennes, ramenées à la distance 1 U. A. :

Année.	D_e (rouge).	D_p (rouge).	D_e (bleu).	D_p (bleu).	Ellipticité.
1954 (5 séances)..........	9",41	9",30	9",38	9",28	0,0118
1956 (9 »)..........	9",46	9",35	9",48	9",38	0,0117
1958 (8 »)..........	9",41	9",29	9",45	9",28	0,0116
Moyennes........	9",43	9",31	9",44	9",31	0,0117



En lumière rouge les écarts entre les trois observateurs dépassent rarement 0"04, soit 2/1000e. La dispersion des mesures entre séances est voisine de 2,5/1000e. Les valeurs moyennes correspondent à $D_e = 6\,830$ km et $D_p = 6\,750$ km. Compte tenu des erreurs d'étalonnages, elles sont probablement exactes à 3/1000e près, soit environ $\pm$ 20 km.

Corrections dues à l'atmosphère martienne. — L'atmosphère intervient pour augmenter le diamètre apparent. Nos déterminations polarimétriques ont donné la brillance B_a de l'atmosphère pure rapportée à celle B_s du sol au centre du disque, soit $B_a/B_s = 0{,}028$ [6]. Nos mesures photométriques, qui tiennent compte des impuretés atmosphériques, donnent $B_a/B_s = 0{,}053$ [7].

Soit ABC (*fig.* 1) le profil photométrique du bord de la planète supposée de brillance uniforme; ADE représente une valeur plus raisonnable, tenant compte de l'assombrissement au bord du disque. Ajoutons une atmosphère de brillance $B_a/B_s = 0{,}025$; le profil photométrique devient FGHI. Imaginons la planète observée sous un diamètre apparent de 22" dans notre lunette résolvant 0",24. Le profil, adouci par la diffraction, devient JKLM. Une atmosphère de brillance double, $B_a/B_s = 0{,}050$, donne le profil J'K'L'M'. Le micromètre à double image donne pour contour apparent les points K ou K', dont les brillances sont respectivement la moitié de celles des points L ou L'. L'erreur de mesure vaut KN = 26 km, ou K'N' = 36 km. L'atmosphère augmente d'environ 30 km le rayon apparent de la planète.

La correction n'intervient que sur un seul bord car une légère phase subsiste même au moment de l'opposition et change rapidement d'angle

de position; au bord du disque l'atmosphère n'est éclairée que du côté opposé à la phase.

Le calcul suppose que l'atmosphère reste transparente, même sous sa plus grande épaisseur traversée AG. En 1956, l'atmosphère martienne était chargée de voiles de poussières jaunes très absorbants; les mesures relevées donnèrent un diamètre dépassant celui des autres années d'environ 30 km.

Finalement, nous admettrons pour valeurs corrigées des diamètres : $D_e = 6\,790$ km et $D_p = 6\,710$ km.

Le volume du globe vaut $(4/3)\,\pi\,(D_e^2\,D_p/8)$ soit $1{,}620.10^{26}$ cm^3 $\pm$ 1 %. En admettant pour Mars, d'après Brouwer et Clemence [8], la masse $6{,}606.10^{26}$ g, la densité moyenne du globe est 4,09.

Variation spectrale du diamètre apparent. — On ne décèle aucune différence significative de diamètre à travers les différents filtres colorés, entre 6 300 et 4 700 Å. Le phénomène signalé jadis par Wright de l'accroissement du diamètre en bleu est négligeable. Admettons pour le bleu une dispersion plus forte de 0″,08, en raison des moins bonnes conditions d'observation. Sous le diamètre apparent 22″, l'erreur sur le diamètre devient environ 30 km. Les nuages bleus en suspension dans l'atmosphère, ainsi que le voile observé en ultraviolet, ne doivent donc absorber en lumière bleue que faiblement. Le voile de poussière de 1956 absorbait beaucoup plus qu'aucune autre impureté atmosphérique permanente en lumière bleue.

Aplatissement du globe. — L'ellipticité $(D_e—D_p)/D_e$ vaut 0,0117. La différence des rayons est donc $R_e—R_p = 40$ km. Les mesures étant différentielles, la précision doit approcher de 10 %. L'ellipticité dynamique déduite des perturbations des satellites vaudrait 0,0051 selon Woolard [9], soit $R_e—R_p\,18 =$ km. La différence voisine de 22 km ne peut s'expliquer par des variations équatoriales et polaires d'absorption atmosphérique. Il faut probablement supposer le noyau de la planète enveloppé d'une couche de matériaux légers, en équilibre isostatique, beaucoup plus épaisse à l'équateur.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(1) W. RABE, *Astr. Nach.*, 234, 1928, n° 5600-5601.
(2) R. J. TRUMPLER, *Lick Obs. Bull.*, n° 387.
(3) H. CAMICHEL, *Thèse*, Gauthier-Villars, Paris, 1954 (*Bull. Astr.*, 20, 1956, p. 131).
(4) P. MÜLLER, *L'Astronomie*, février 1948, p. 201.
(5) A. DOLLFUS, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1477.
(6) A. DOLLFUS, *Thèse*, 1955 et Supplément *Ann. Astroph.*, 1956.
(7) A. DOLLFUS, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1458.
(8) D. BROUWER et G. M. CLEMENCE, *The Solar System*, III, G. P. Kuiper.
(9) E. W. WOOLARD, *Astron. J.*, 51, 1944, p. 33.

(*Observatoire de Paris, Meudon.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Énergie gravitationnelle en théorie euclidienne du champ de gravitation.* Note (*) de Mlle **Stamatia Mavridès**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Équations linéaires du champ.* — Le champ de gravitation $\psi_{\mu\nu,\rho}$ est défini, dans l'espace-temps de Minkowski, en fonction des potentiels phénoménologiques symétriques $\psi_{\mu\nu}$ par

$$(1)\qquad \psi_{\mu\nu,\rho} = \nabla_\mu \psi_{\nu\rho} - \nabla_\nu \psi_{\mu\rho}.$$

Dans un système de coordonnées quelconques, ∇_μ désigne l'opérateur de dérivation covariante. Considérons la densité lagrangienne

$$(2)\qquad \mathcal{L} = \sqrt{-g}\left\{\frac{1}{4}\psi_{\mu\nu,\rho}\psi^{\mu\nu,\rho} + \frac{a}{2}\psi_{\mu\lambda,}{}^{\lambda}\psi^{\mu\sigma,}{}_{\sigma} + b\,\psi_{\mu\lambda,}{}^{\lambda}\nabla^\mu\psi + \frac{c}{2}\nabla^\mu\psi\nabla_\mu\psi - \chi\psi_{\mu\nu}M^{\mu\nu}\right\} = \sqrt{-g}\,L,$$

avec

$$(3)\qquad \psi^{\mu\nu,\rho} = g^{\mu\alpha}g^{\nu\beta}g^{\rho\sigma}\psi_{\alpha\beta,\sigma}, \qquad \psi = \psi_\rho{}^\rho,$$

a, b, et c sont des coefficients arbitraires. L contient tous les invariants possibles, homogènes et quadratiques par rapport aux dérivées premières des potentiels $\psi_{\mu\nu}$. $M^{\mu\nu}$ est un tenseur d'impulsion-énergie représentant les sources. Un principe d'action stationnaire appliqué à $\mathcal{L}$ conduit, pour des variations $\delta\psi_{\alpha\beta}$ nulles aux limites du domaine d'intégration, aux équations de champs suivantes :

$$(4)\qquad \Lambda_{\mu\nu} \equiv \Box\,\psi_{\mu\nu} - \frac{1}{2}(1-a)\,(\partial_\mu\Gamma_\nu + \partial_\nu\Gamma_\mu) - (a+b)\,(\partial_\mu\partial_\nu\psi + \eta_{\mu\nu}\,\partial_\lambda\Gamma^\lambda) + (a+2b+c)\,\eta_{\mu\nu}\Box\,\psi = -\chi M_{\mu\nu}.$$

Ces équations sont écrites dans un système de coordonnées minkowskiennes adaptées ($g_{\mu\nu} = \eta_{\mu\nu}$). $\Box$ est l'opérateur dalembertien dans ce système de coordonnées : $\Box = \partial^\mu\partial_\mu$. Enfin, on a posé

$$(5)\qquad \Gamma_\rho = \partial^\lambda\psi_{\lambda\rho}.$$

2. *Tenseur d'impulsion-énergie gravitationnelle.* — Comme en théorie de Maxwell, on définira ici un tenseur « métrique » d'impulsion-énergie du champ par

$$(6)\qquad \sqrt{-g}\,\Sigma^{\alpha\beta} \equiv \lambda\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta g_{\alpha\beta}} \equiv \lambda\left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial g_{\alpha\beta}} - \partial_\sigma\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\sigma g_{\alpha\beta})}\right].$$

Cette définition a l'intérêt de fournir d'emblée un tenseur symétrique. Le dernier terme de (6) n'intervient pas en théorie de Maxwell car le champ électromagnétique est un rotationnel : il ne comporte pas de termes en $\partial_\sigma g_{\alpha\beta}$ même en adoptant une métrique quelconque, comme il est nécessaire de le

faire, avant variations. Les termes en $\partial_\sigma g_{\alpha\beta}$ interviennent, au contraire, dans le cas du champ de gravitation défini en (1). Ils donnent une contribution non nulle à $\Sigma_{\alpha\beta}$ même en revenant, après variations, à la métrique minkowskienne $\eta_{\mu\nu}$. La définition (6) appliquée à (2) conduit à

$$(7)\qquad \frac{2}{\lambda}\Sigma_{\alpha\beta} = \psi_{\alpha\mu,\nu}\psi_\beta{}^{\mu,\nu} + \frac{1}{2}\psi_{\mu\nu,\alpha}\psi^{\mu\nu}{}_{,\beta} - \frac{1}{4}\eta_{\alpha\beta}\psi_{\mu\nu,\rho}\psi^{\mu\nu,\rho}$$
$$- \frac{1}{2}\partial_\sigma\{\psi_{\alpha\mu}(\psi_\beta{}^{\mu,\sigma} + \psi^{\sigma\mu}{}_{,\beta}) + \text{sym. } \alpha,\beta + \psi^{\mu\sigma}(\psi_{\mu\alpha,\beta} + \psi_{\mu\beta,\alpha})\}$$
$$+ \text{termes en } (a, b, c),$$

$\Sigma_{\alpha\beta}$ est exprimé dans la métrique $\eta_{\mu\nu}$ après variations. On peut écrire la divergence de ce tenseur sous la forme simple

$$(8)\qquad \partial^\alpha\Sigma_{\alpha\beta} \equiv -\lambda[\mu\nu, \beta]_\psi A^{\mu\nu} - \lambda\psi_\beta{}^\mu\,\partial^\alpha A_{\mu\alpha}.$$

On a posé

$$(9)\qquad [\mu\nu, \beta]_\psi = \frac{1}{2}(\partial_\mu\psi_{\nu\beta} + \partial_\nu\psi_{\mu\beta} - \partial_\beta\psi_{\mu\nu}).$$

Dans le vide, les équations du champ (4) s'écrivent $A_{\mu\nu} = 0$. Alors

$$(10)\qquad \partial^\alpha\Sigma_{\alpha\beta} = 0.$$

Le tenseur d'impulsion-énergie gravitationnelle ainsi déterminé est donc conservatif.

3. *Mouvement d'une particule d'épreuve.* — On obtiendra les équations du mouvement d'une particule d'épreuve soumise au champ de gravitation $\psi_{\mu\nu,\rho}$ en imposant des conditions de conservation à l'énergie totale

$$(11)\qquad \partial^\mu(m_{\mu\nu} + \Sigma_{\mu\nu}) = 0,$$

$m_{\mu\nu} = \mu c^2 u_\mu u_\nu$ est l'énergie matérielle de la particule d'épreuve. On utilise la métrique adaptée $\eta_{\mu\nu}$. On peut déduire aisément [1] de (11) :

a. une équation de « continuité »

$$(12)\qquad \partial_\rho(m\mathring{u}^\rho) = 0,$$

où

$$(13)\qquad \begin{cases} \mathring{u}^\rho = u^\rho\sqrt{f}, & f = a_{\mu\nu}u^\mu u^\nu, \qquad a_{\mu\nu} = \eta_{\mu\nu} + \lambda\chi\psi_{\mu\nu}, \\ u^\rho = \dfrac{dx^\rho}{ds}, & u^\rho u_\rho = 1. \end{cases}$$

b. des équations du mouvement

$$(14)\qquad \mathring{u}^\rho\,\partial_\rho\mathring{U}_\mu = \frac{1}{2}u^\rho u^\sigma\,\partial_\mu a_{\rho\sigma},$$

avec

$$(15)\qquad \mathring{U}_\mu = \frac{U_\mu}{\sqrt{f}}, \qquad U_\mu = a_{\mu\sigma}u^\sigma.$$

Les principes de conservation de la masse et de l'énergie sont donc satisfaits simultanément ici. C'est le but que s'était proposé A. Weyl (2) après les critiques qu'il adresse à la théorie de Birkhoff. (Rappelons que la théorie de Birkhoff postule une loi de force, sans la déduire d'une équation de conservation du type (11), aucune énergie gravitationnelle conservative n'étant définie dans cette théorie.)

(*) Séance du 1er octobre 1962.

(1) M.-A. TONNELAT, *Congrès international sur les Théories relativistes de la Gravitation*, Varsovie, juillet 1962.

(2) H. WEYL, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 30, 1944, p. 591.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Solutions en coordonnées sphériques de l'équation d'ondes irréductible décrivant le corpuscule de spin total maximal 2.* Note (*) de M. **André Jolivet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Expressions explicites des fonctions d'ondes en coordonnées sphériques (dans le cas d'un potentiel constant) pour la particule de spin total maximal 2 décrite par les équations irréductibles de la théorie de la fusion en appliquant les résultats établis précédemment dans le cas d'une particule de spin quelconque ([1]).

Les résultats sont exprimés dans la représentation $(2\,a_4\,m_2\,j_2)$. $j_2 = 2, 1, 0$; a_4, $m_2 = -2, -1, 0, 1, 2$.

Nous obtenons cette représentation à partir de la représentation $(n_1\,n_2\,n_3\,n_4)$ par application de la matrice unitaire B à l'aide des relations

$$\Phi_{2a_4m_2j_2} = \mathrm{B}\,\Phi_{n_1n_2n_3n_4}, \qquad (\mathrm{A})^{j_2} = \mathrm{B}\,(\mathrm{A})^{n_4}\mathrm{B}^{-1}.$$

Les éléments de matrice de B sont déterminés par les équations (3) ([1]). B est une matrice à échelons que nous donnons plus loin.

$$(\mathrm{B})\ 2a_4m_2j_2;\ n_1\,n_2\,n_3\,n_4.$$

Rappelons que dans le cas du potentiel constant ou nul la solution en coordonnées sphériques correspondant aux valeurs propres $\hbar^2 j(j+1)$, $\hbar m$, $\hbar^2 \mathrm{K}^2$, $\hbar\nu\mathrm{K}$ des intégrales premières M^2, M_3, p^2, $(\vec{p}.\vec{\mathrm{S}})$ s'écrit (5) ([1]) :

$$\Phi^{\nu}_{2a_4m_2j_2} = \mathrm{C}^{\nu}_{2a_4j_2}\,\varphi^{\nu}_{j_2m_2}; \qquad \mathrm{C}^{\nu}_{2a_4j_2} = \mathrm{C}^{\nu}_{2}\,d^{\nu}_{2a_4j_2}\left(\frac{\mathrm{K}_1+\mathrm{K}_0}{\mathrm{K}}\right)^{a_4};$$

$$\varphi^{\nu}_{j_2m_2} = \sum_{\gamma=-j_2}^{j_2}\left[\frac{1}{2j+2\gamma+1}\,\frac{(j+m+\gamma+j_2)!\,(j-m)!}{(j+m)!\,(j+\gamma-m-j_2)!}\right]^{\frac{1}{2}}\frac{\beta(j+\gamma,m_2,j_2)}{\beta(j+\gamma,-j_2,j_2)}\,b^{j+\gamma(\nu)}_{j_2}\,\mathrm{X}^{m-m_2}_{j+\gamma}(r,\theta,\varphi).$$

Les composantes se répartissent de la façon suivante : 25 composantes de spin total 2, 9 composantes de spin total 1, 1 composante de spin total 0.

TABLEAU I.

$j_2 = 2$

$m_2 \backslash \nu$	2	1	0
2	1	1	1
1	$\frac{2i(2j+3)}{j}$	$\frac{i(2j+3)}{j}$	0
0	$\frac{-6(j+2)(2j+1)}{j(2j-1)}$	$\frac{-3(2j+1)}{j(2j-1)}$	$\frac{2(2j+1)}{(2j-1)}$
-1	$\frac{-2i(j+2)(2j+3)}{j(j-1)}$	$\frac{i(2j+3)}{j}$	0
-2	$\frac{(j+1)(j+2)(2j+3)}{j(j-1)(2j-1)}$	$\frac{-(j+1)(2j+3)}{j(2j-1)}$	$\frac{2j+3}{2j-1}$

$j_2 = 1$

$m_2 \backslash \nu$	1	0
1	1	1
0	$\frac{i(2j+1)}{j}$	0
-1	$\frac{-(j+1)}{j}$	1

$j_2 = 0$

$m_2 \backslash \nu$	0
0	1

$a_4 \backslash m_2$	2	1	0	−1	−2
2	n_1: 4 n_2: 0 n_3: 0 n_4: 0 j_2: 2 | 1	n_1: 3 n_2: 1 n_3: 0 n_4: 0 j_2: 2 | 1	n_1: 2 n_2: 2 n_3: 0 n_4: 0 j_2: 2 | 1	n_1: 1 n_2: 3 n_3: 0 n_4: 0 j_2: 2 | 1	n_1: 0 n_2: 4 n_3: 0 n_4: 0 j_2: 2 | 1
1	n_1: 3 n_2: 0 n_3: 1 n_4: 0 j_2: 2 | 1	n_1: 2, 3 n_2: 1, 0 n_3: 1, 0 n_4: 0, 1 $j_2 = 2$: $\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2}$, $\frac{1}{2}$ $j_2 = 1$: $\frac{1}{2}$, $-\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2}$	n_1: 1, 2 n_2: 2, 1 n_3: 1, 0 n_4: 0, 1 $j_2 = 2$: $\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$, $\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$ $j_2 = 1$: $\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$, $-\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$	n_1: 0, 1 n_2: 3, 2 n_3: 1, 0 n_4: 0, 1 $j_2 = 2$: $\frac{1}{2}$, $\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2}$ $j_2 = 1$: $\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2}$, $-\frac{1}{2}$	n_1: 0 n_2: 3 n_3: 0 n_4: 1 j_2: 2 | 1
0	n_1: 2 n_2: 0 n_3: 2 n_4: 0 j_2: 2 | 1	n_1: 1, 2 n_2: 1, 0 n_3: 2, 1 n_4: 0, 1 $j_2 = 2$: $\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$, $\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$ $j_2 = 1$: $\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$, $-\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$	n_1: 0, 1, 2 n_2: 2, 1, 0 n_3: 2, 1, 0 n_4: 0, 1, 2 $j_2 = 2$: $\left[\frac{1}{6}\right]^{\frac{1}{2}}$, $\left[\frac{2}{3}\right]^{\frac{1}{2}}$, $\left[\frac{1}{6}\right]^{\frac{1}{2}}$ $j_2 = 1$: $\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$, 0, $-\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$ $j_2 = 0$: $\left[\frac{1}{3}\right]^{\frac{1}{2}}$, $-\left[\frac{1}{3}\right]^{\frac{1}{2}}$, $\left[\frac{1}{3}\right]^{\frac{1}{2}}$	n_1: 0, 1 n_2: 2, 2 n_3: 1, 0 n_4: 1, 1 $j_2 = 2$: $\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$, $\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$ $j_2 = 1$: $\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$, $-\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$	n_1: 0 n_2: 2 n_3: 0 n_4: 2 j_2: 2 | 1
−1	n_1: 1 n_2: 0 n_3: 3 n_4: 0 j_2: 2 | 1	n_1: 0, 1 n_2: 1, 0 n_3: 2, 2 n_4: 0, 1 $j_2 = 2$: $\frac{1}{2}$, $\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2}$ $j_2 = 1$: $\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2}$, $-\frac{1}{2}$	n_1: 0, 1 n_2: 1, 0 n_3: 2, 1 n_4: 1, 2 $j_2 = 2$: $\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$, $\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$ $j_2 = 1$: $\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$, $-\left[\frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$	n_1: 0, 1 n_2: 1, 0 n_3: 1, 0 n_4: 2, 3 $j_2 = 2$: $\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2}$, $\frac{1}{2}$ $j_2 = 1$: $\frac{1}{2}$, $-\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2}$	n_1: 0 n_2: 1 n_3: 0 n_4: 3 j_2: 2 | 1
−2	n_1: 0 n_2: 0 n_3: 4 n_4: 0 j_2: 2 | 1	n_1: 0 n_2: 0 n_3: 3 n_4: 1 j_2: 2 | 1	n_1: 0 n_2: 0 n_3: 2 n_4: 2 j_2: 2 | 1	n_1: 0 n_2: 0 n_3: 1 n_4: 3 j_2: 2 | 1	n_1: 0 n_2: 0 n_3: 0 n_4: 4 j_2: 2 | 1

L'espace de la représentation se décompose en 9 sous-espaces invariants par rotation d'espace. La représentation $\mathcal{D}_2$ est une représentation de multiplicité 5, la représentation $\mathcal{D}_1$ est une représentation de multiplicité 3, la représentation $\mathcal{D}_0$ est unique.

Les coefficients $b_{j_2}^{j+\gamma(\nu)}$ qui déterminent les $\varphi^{\nu}_{j_2 m_2}$ sont calculés par les systèmes d'équations (4) ([1]). Nous donnons ces coefficients dans les tableaux I.

Les coefficients $d^{\nu}_{2a\,j_2}$ sont déterminés par les équations d'ondes, ils sont exprimés dans les tableaux II.

TABLEAU II.

$j_2 = 2$

$a_4 \backslash \nu$	2	1	0
2	1	-1	1
1	2	-1	0
0	$(6)^{\frac{1}{2}}$	0	$-\left[\frac{2}{3}\right]^{\frac{1}{2}}$
-1	2	1	0
-2	1	1	1

$j_2 = 1$

$a_4 \backslash \nu$	2	0
1	$i(3)^{\frac{1}{2}}(2j+3)$	$-\frac{4i}{(3)^{1/2}}(2j+3)$
0	$i(6)^{\frac{1}{2}}(2j+3)$	0
-1	$i(3)^{\frac{1}{2}}(2j+3)$	$\frac{4i}{(3)^{1/2}}(2j+3)$

$j_2 = 0$

$a_4 \backslash \nu$	0
0	$-\frac{8(2)^{1/2}}{3}(2j+1)(2j+3)$

La solution correspondant à l'intégrale première $(\vec{p}.\vec{S})\Phi = \hbar\nu K\Phi$ pour ν négatif s'obtient en remplaçant K par — K dans la solution correspondant à l'intégrale première $(\vec{p}.\vec{S})\Phi = \hbar^2 |\nu| K\Phi$.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

([1]) A. JOLIVET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2055.

(*Laboratoire de Théories physiques, Institut Henri Poincaré, Paris.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Étude par la cryométrie à haute température en milieu liquide salin igné* (NaF *et* NaCl), *des interactions entre l'ion soufre* $S^=$ *et certaines particules oxygénées complexes.* Note (*) de M. **Georges Petit**, Mlle **Christiane Bourlange** et M. **Ali Seyyedi**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La cryométrie, par l'énumération qu'elle nous donne des particules les plus diverses, nous permet de constater leur union éventuelle lorsque nous mettons en présence les systèmes les plus variés.

Cette méthode nous permet ainsi, dans une nouvelle exploitation des effets osmotiques, de détecter la réalisation d'une réaction chimique dans des conditions où les techniques classiques sont inapplicables dans l'élucidation d'une structure de milieux portés à des températures élevées.

Nous avons montré dans un travail récent les résultats donnés par l'étude des interactions entre les ions soufre et les ions métalliques en milieu fluorure de sodium.

Nous voudrions montrer maintenant les relations existant en un tel milieu entre l'ion soufre et certaines particules ioniques ou moléculaires oxygénées complexes.

Nous avons choisi parmi celles-ci les particules « acides », c'est-à-dire possédant par définition une affinité certaine pour l'ion oxygène (1), faisant donc présager *a priori* une affinité non négligeable pour l'ion soufre $S^=$.

La détection d'une union, révélée par une valeur du $(1/K)(\Delta t/m)$ de l'ensemble soluté complexe, plus petite que la somme des valeurs de cette expression pour tous les constituants considérés isolément, n'est possible que s'il ne se forme aucun cristal mixte pour chacun des constituants, ce que nous avons vérifié dans tous les exemples cités ci-après.

Nous avons étudié les interactions avec l'ion soufre :

a. de l'ion $(PO_3)^-$;

b. des molécules « acides » : B_2O_3, TiO_2, MoO_3 et WO_3.

(Nous noterons incidemment que nous avons constaté que les ions $O^=$ et $S^=$ ne s'unissent pas.)

1. Ions. — 1° $(PO_3)^- + S^=$. — Ces deux ions s'unissent dans NaCl à 1073°K pour donner l'ion complexe $(PO_3S)^{\equiv}$, ion « orthomonothiophosphorique » (2) dont la formation est ainsi absolument parallèle à la formation de $(PO_4)^{\equiv}$ par union de l'ion $(PO_3)^-$ avec $O^=$ [(3), (4)].

Dans NaF, à 1273°K se révèle une coupure notable.

2. Molécules. — Dans NaF : *a.* $MoO_3 + S^=$. — La molécule MoO_3 capte un ion soufre pour donner naissance à l'ion complexe $(MoO_3S)^=$ « ion monothiomolybdique » qui se révèle ainsi stable à 1273°K, donc *a fortiori* à plus basse température.

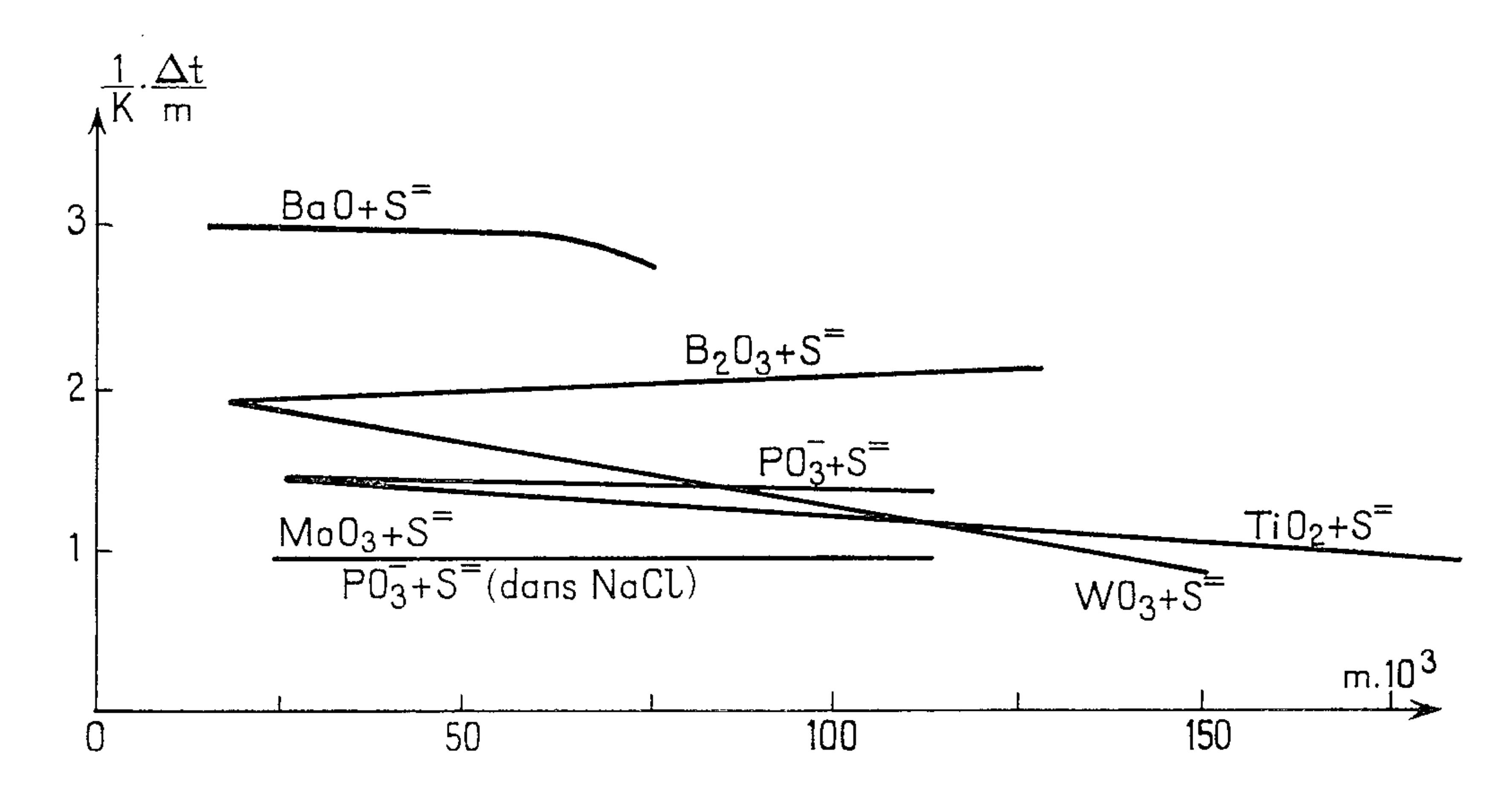
b. $WO_3 + S$. — La molécule WO_3 capte un ion soufre $S^=$ mais le mélange révèle une coupure à la limite. Le regroupement ne se révèle qu'à plus grande concentration.

Il y a donc union à plus basse température en « ion monothiotungstique $(WO^3S)^=$ ».

c. $TiO_2 + S^=$. — La coupure est complète à haute dilution, cependant la chute de la courbe vers une particule à 1273°K révèle l'existence d'un « ion monothiotitanique » $[TiO^2S]^=$ stable à plus basse température.

d. Dérivés du silicium. — A 1273°K le mélange $SiO_2 + S^=$ descend vers une particule, révélant ainsi la naissance de l'ion « monothiométasilicique », coupé à la limite en donnant un ion soufre $S^=$ libre.

e. Dérivés du bore. — Parmi les oxydes acides des éléments de la 3e colonne se place l'anhydride borique.



En milieu NaF celui-ci donne deux particules à la limite qui sont donc $(BO_2)^- + (BO)^+$.

Or à la limite le mélange $B_2O_3 + S^=$ ne donne pas trois particules mais deux.

On est donc en droit de penser que $(BO)^+$ a capté l'ion soufre pour donner $(BOS)^-$

$$B_2O_3 + S^= = (BO_2)^- + (BO)^+ + S^= = (BO_2)^- + (BOS)^-.$$

Nous aurions alors un ion « thiométaborique ».

Nous noterons que nous avons confirmation du regroupement de l'ion $S^=$ avec des particules complexes, par le fait que le mélange refroidi est coloré en brun, alors que chacune des solutions composantes est incolore.

En résumé, l'étude par énumération cryométrique des mélanges de particules quelconques peut nous révéler la naissance de particules complexes nouvelles.

C'est une méthode d'investigation préliminaire de détection d'une réaction chimique se déroulant en des milieux où les modes d'observation classiques peuvent être en défaut.

Nous pensons prochainement étudier les interactions des ions sélénium et tellure avec des ions et molécules diverses.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) G. PETIT, *Bull. Soc. Chim.*, n° 1, 1956, p. 230.

(2) PASCAL, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 457.

(3) J. HARRISON, *Thèse de Doctorat « Université »*, Paris, 1956.

(4) A. SEYYEDI, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1961; *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1608 et 251, 1960, p. 2514.

(5) Dans un travail non encore publié, nous montrons que l'alumine dissoute à 1273°K doit avoir la structure $[AlO_2]^{-} + [AlO]^{+}$. Sa solubilité dans SNa_2 fondu s'expliquerait par la naissance de l'ion thioaluminique $[AlOS]^{-}$.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Potentiel d'une distribution uniforme de charges sur un cône indéfini.* Note (*) de M. **Émile Durand**, transmise par M. Léopold Escande.

L'intégrale du potentiel coulombien d'une telle distribution n'est pas convergente mais on peut trouver des solutions de l'équation de Laplace qui satisfont aux conditions aux limites sur le cône.

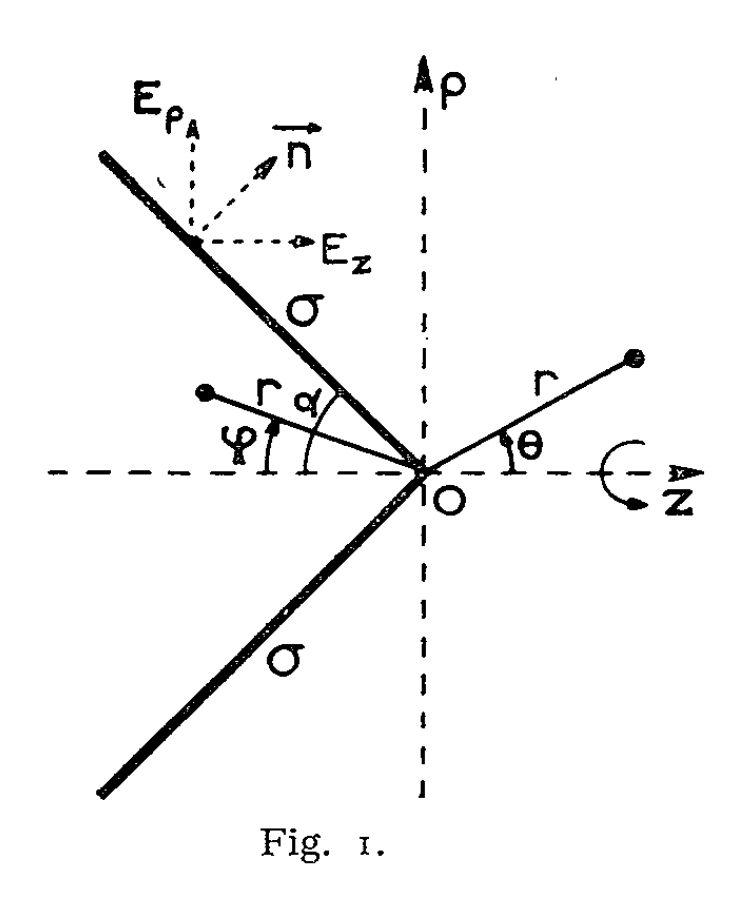


Fig. 1.

Les notations étant celles de la figure 1, nous allons montrer que le potentiel V à droite et le potentiel V′ à gauche sont respectivement :

$$(1)\qquad V = \frac{\sigma}{4\varepsilon_0}\sin(2\alpha)\left\{ r\cos\theta \operatorname{Log}\left[r\left(\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\alpha}\right)\right] - r\right\} - \frac{\sigma}{2\varepsilon_0} r\cos\theta \sin\alpha,$$

$$(2)\qquad V' = \frac{\sigma}{4\varepsilon_0}\sin(2\alpha)\left\{ -r\cos\varphi \operatorname{Log}\left[r\left(\frac{1+\cos\varphi}{1+\cos\alpha}\right)\right] + r\right\} - \frac{\sigma}{2\varepsilon_0} r\cos\varphi \sin\alpha,$$

en désignant par σ la densité superficielle de charge sur le cône.

D'abord il est facile de voir que ces expressions (1) et (2) sont des solutions de l'équation de Laplace pour les systèmes de révolution, en les exprimant avec les coordonnées cylindriques ρ, z telles que

$$(3)\qquad z = \begin{cases} \cos\theta, \\ -\cos\varphi, \end{cases} \qquad \rho = \begin{cases} r\sin\theta, \\ r\sin\varphi, \end{cases}$$

En effet, d'après une de nos récentes Notes (1) la fonction V est la somme du potentiel d'une distribution de charges sur le demi-axe $z < 0$ avec une densité $\lambda = \pi\sigma|z| \sin(2\alpha)$ et du potentiel d'un champ uniforme parallèle à l'axe des z. Le potentiel V′ est la somme du potentiel d'une distribution de charges sur le demi-axe $z > 0$ avec une densité $\lambda = \pi\sigma z \sin(2\alpha)$ et du potentiel d'un champ uniforme parallèle à Oz.

On peut ensuite vérifier que les potentiels (1) et (2) satisfont aux conditions aux limites sur le cône, soit

$$(4)\qquad V_{\theta=\pi-\alpha}=V'_{\varphi=\alpha},\qquad \frac{1}{r}\{[\partial_\theta V]_{\theta=\pi-\alpha}+[\partial_\varphi V']_{\varphi=\alpha}\}=\frac{\sigma}{\varepsilon_0},$$

Quand $\alpha=\pi/2$ on retrouve le potentiel d'un plan uniformément chargé, soit :

$$(5)\qquad V=-\frac{\sigma}{2\varepsilon_0}z,\qquad V'=\frac{\sigma}{2\varepsilon_0}z.$$

On obtiendra facilement les fonctions flux correspondant aux potentiels en utilisant les expressions données dans une précédente Note déjà citée [1] et la fonction flux d'un champ uniforme.

Pour calculer les composantes E_z et E_ρ du champ électrique il est préférable d'exprimer d'abord V et V' avec ces coordonnées par (3). Si l'on remplace ρ, z par r, θ (ou r, φ) dans le résultat obtenu, on obtient les expressions :

$$(6)\qquad \begin{cases} E_z=-\dfrac{\sigma}{4\varepsilon_0}\sin(2\alpha)\left\{\operatorname{Log} r+2\operatorname{Log}\left[\dfrac{\cos\left(\dfrac{\theta}{2}\right)}{\cos\left(\dfrac{\alpha}{2}\right)}\right]\right\}+\dfrac{\sigma}{2\varepsilon_0}\sin\alpha,\\[2ex] E_\rho=\dfrac{\sigma}{4\varepsilon_0}\sin(2\alpha)\operatorname{tg}\left(\dfrac{\theta}{2}\right);\end{cases}$$

$$(7)\qquad \begin{cases} E'_z=-\dfrac{\sigma}{4\varepsilon_0}\sin(2\alpha)\left\{\operatorname{Log} r+2\operatorname{Log}\left[\dfrac{\cos\left(\dfrac{\varphi}{2}\right)}{\cos\left(\dfrac{\alpha}{2}\right)}\right]\right\}-\dfrac{\sigma}{2\varepsilon_0}\sin\alpha,\\[2ex] E'_\rho=-\dfrac{\sigma}{4\varepsilon_0}\sin(2\alpha)\operatorname{tg}\left(\dfrac{\varphi}{2}\right).\end{cases}$$

Quand $r\to 0$, les champs E_z et E'_z deviennent infinis comme

$$-\frac{\sigma}{4\varepsilon_0}\sin(2\alpha)\operatorname{Log}|z|.$$

Sur l'axe les composantes E_z et E'_z s'annulent respectivement pour

$$(8)\qquad z=\frac{1-\cos\alpha}{2}\exp\left(\frac{1}{\cos\alpha}\right)\qquad\text{et}\qquad |z|=\frac{1+\cos\alpha}{2}\exp\left(-\frac{1}{\cos\alpha}\right),$$

ces valeurs correspondent à des points singuliers du potentiel puisque E_ρ s'annule aussi sur l'axe. Quand $\alpha\to\pi/2$ le cône devient un plan; le point singulier de droite est rejeté à l'infini et le point singulier de gauche vient à l'origine.

La figure 2 donne l'allure générale des équipotentielles et des lignes de force pour un cône de demi-angle au sommet égal à 45°. On voit que les charges du cône ne sont pas les seules à produire les champs (6) et (7). Il y a aussi des charges à l'infini à droite et à l'infini à gauche comme le montrent les lignes de force.

Les potentiels (1) et (2) sont obtenus par la superposition du potentiel d'un champ uniforme avec le potentiel d'une distribution du type $\lambda = kz$ sur une demi-droite. En superposant des potentiels correspondant à $\lambda = kz^n$, donnés dans la Note précédente déjà citée, et des potentiels de champs réguliers on peut avoir le potentiel correspondant à une distribution variant comme z^{n-1} à partir du sommet du cône. Par superposition de potentiels de ce type on peut donc obtenir le potentiel d'une distribution quelconque sur le cône, si cette dernière est développable en série entière.

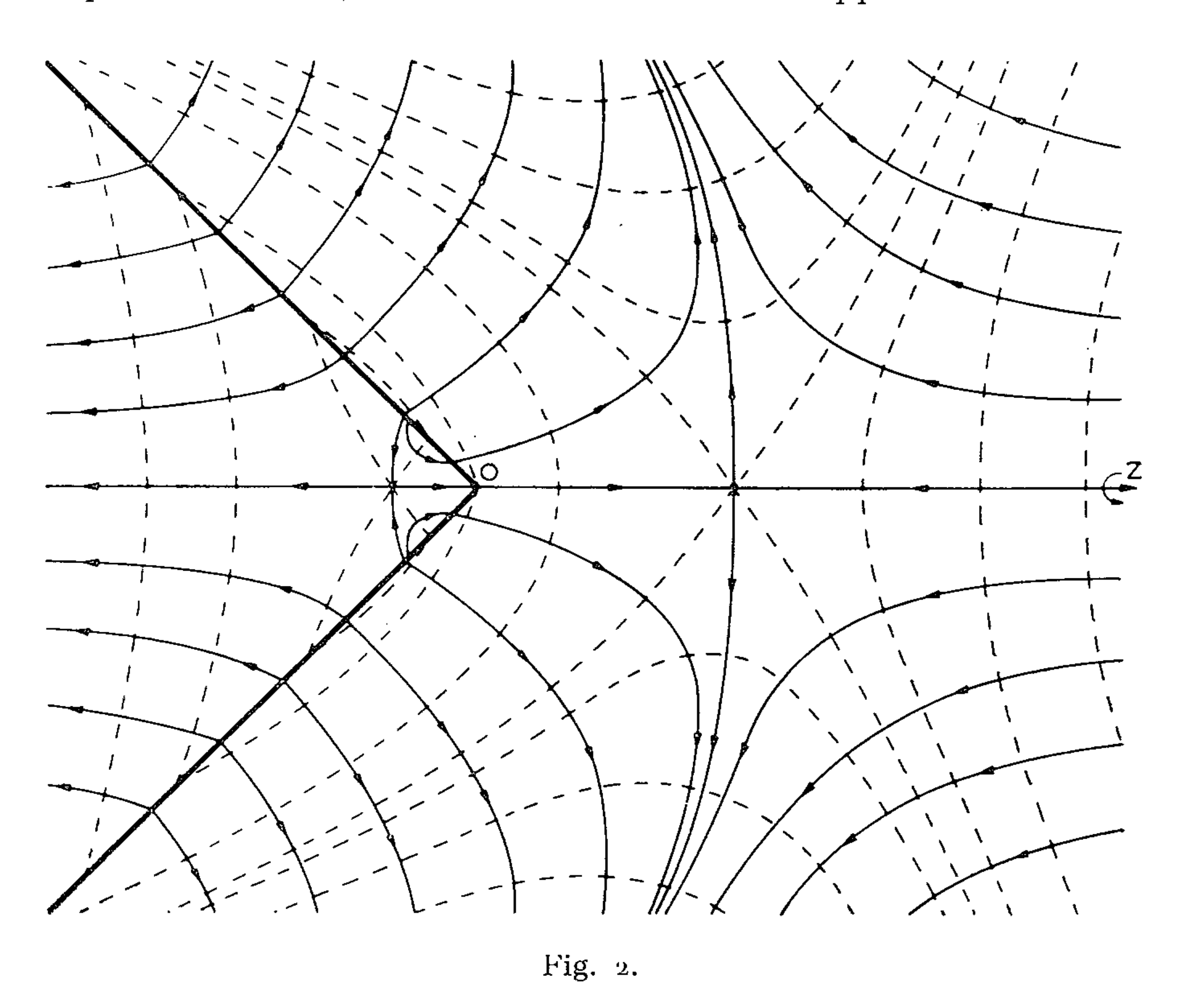


Fig. 2.

(*) Séance du 22 octobre 1962.
(¹) E. DURAND, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1583 et 1879.

MAGNÉTISME. — *Étude par diffraction des neutrons du composé spinelle* MnV_2O_4. Note (*) de M. **René Plumier**, présentée par M. Francis Perrin.

La structure magnétique du spinelle MnV_2O_4 est du type Yafet et Kittel; les moments de spin des deux sous-réseaux B′ et B″ sont situés dans des feuillets (001) et forment entre eux un angle $2\varphi = 87°50$.

Le composé ferrimagnétique MnV_2O_4 [1] dont le point de Curie est d'environ 56°K [2] cristallise dans le système cubique. Il s'agit d'un composé du type spinelle (groupe de recouvrement O_h^7) dont le paramètre réticulaire est $a = 8{,}52$ Å. Nous avons entrepris l'étude de ce composé par diffraction des neutrons sur poudre, de manière à mettre en évidence sa structure magnétique.

1. *Structure nucléaire.* — Nous retrouvons par diffraction des neutrons à la température ambiante le paramètre a obtenu aux rayons X. Grâce à la méthode de raffinement des moindres carrés entreprise sur 18 réflexions nucléaires, il est toutefois possible de déterminer avec précision le paramètre u de l'oxygène ($u = 0{,}3883 \pm 0{,}0002$) et le paramètre μ d'inversion ($\mu < 1$ %), le facteur R étant de 5 % environ. Le spinelle MnV_2O_4 est donc normal et l'on peut admettre la formule chimique $Mn^{2+} [V_2^{3+}] O_4$.

2. *Structure magnétique.* — Par diffraction des neutrons à 4,2°K. nous retrouvons les mêmes raies qu'à la température ambiante, sans déformation réticulaire apparente. Comme indiqué dans la colonne 2 du tableau I, on n'observe de contribution magnétique notable que pour les réflexions fondamentales (111), (220), (311) et (331).

Tableau I.

(hkl). (1)	I_{obs}. (2)	I_{cal}(Y. K.). (3)	I_{cal}(Néel). (4)	I_{cal}(Néel). (5)	$\frac{I_H}{I_{H_0}}$. (6)
(111)	190	176	198	239	0,89
(200)	47	44	0	0	0,81
(220)	180	213	206,5	267	0,55
(311)	70	62	39	58	0,76
(331)	182	176	198	239	0,52

On notera toutefois l'apparition d'une faible réflexion (200) d'origine purement magnétique. La présence de cette seule réflexion supplémentaire paraît devoir exclure le modèle complexe de spins disposés en spirales prévu par Kaplan [3] et observé expérimentalement dans $MnCr_2O_4$ [4]. Toutefois si l'on admet un couplage antiferromagnétique simple (couplage de Néel) entre les moments de spin des sites A et B et si l'on prend comme valeurs des moments celles obtenues [5] et [6] à partir de la courbe de susceptibilité paramagnétique, soit 5 μ_B pour Mn^{2+} et 1,2 μ_B pour V^{3+},

les intensités calculées (colonne 5) sont trop fortes et n'expliquent pas la présence de la réflexion (200). On peut toutefois améliorer l'accord en adoptant une valeur réduite, soit 4,4 μ_β, comme moment de Mn^{2+} ([7]). Les intensités ainsi calculées sont indiquées dans la colonne 4. Toutefois le facteur de structure de la réflexion (200) reste nul dans cette hypothèse.

Il est cependant possible, comme l'ont suggéré Yafet et Kittel ([9]), de subdiviser les sites B en deux sous-réseaux B′ et B″ tels que les moments de spin de chaque sous-réseau soient parallèles entre eux mais forment un angle avec les moments de spin de l'autre sous-réseau. Cette subdivision qui conserve la symétrie f. c. c. de la maille, introduit un facteur de structure non nul pour la réflexion (200). On notera d'ailleurs que les facteurs de structure des autres réflexions sont également modifiés par cette subdivision; les intensités calculées dans ce cas sont indiquées dans la colonne 3 où l'on a fait choix des valeurs 4,4 μ_β pour Mn^{2+} et 1,2 μ_β pour V^{3+} et où l'angle entre les moments de spin des sites B′ et B″ est $2\varphi = 87°50$.

Dans la colonne 6, on a indiqué le rapport des intensités des réflexions magnétiques observées à 4,2°K en présence d'un champ magnétique de 16 000 Oe à ces intensités observées sans champ (colonne 6). Ces résultats indiquent que MnV_2O_4 est fortement anisotrope, la direction de difficile aimantation étant une direction [111] ([10]). On peut alors admettre que les moments magnétiques des divers sites A, B′ et B″ sont tous situés dans des feuillets (001), le moment résultant étant dirigé suivant [110] ou [100] (ces deux directions sont indiscernables dans une étude effectuée sur poudre).

3. *Discussion de la structure magnétique.* — La valeur de l'aimantation à saturation obtenue à partir des valeurs ([3]) des moments et de l'angle φ que nous avons déterminé, soit $M = M_A - 2\,M_B\ \cos\varphi = 2{,}67\ \mu_\beta$ est supérieure à la valeur 2,22 μ_β de l'aimantation macroscopique observée ([11]) à 4,2°K dans un champ de 11 000 Oe. Toutefois, comme nous l'avons observé (colonne 4), MnV_2O_4 présente une forte anisotropie magnétique, ce qui rend malaisée la comparaison entre ([11]) et nos résultats ([12]).

Notons que les propriétés magnétiques de l'ion V^{3+} (d^2) encastré dans les sites octaédriques des spinelles du type $NiFe_{2-x}V_xO_4$ ont été également observées ([13]) et se manifestent par une forte interaction B′ B″. On peut penser que, comme dans le cas de l'ion Co^{2+} (d^7) ([14]), la déformation trigonale de l'octaèdre d'oxygène lève la dégénérescence orbitale de l'état $(t_{2g})^2$ et provoque une forte interaction spin-orbite responsable de l'anisotropie observée.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

([1]) L'échantillon nous a été fourni par MM. G. Blasse et E. W. Gorter des Laboratoires Philips à Eindhoven.

([2]) J. B. Goodenough, *Lincoln Laboratory Quarterly Progress Report M. I. T.*, 15 janvier 1960.

([3]) *Voir*, par exemple, T. A. Kaplan et al., *J. Appl. Phys* 32, 1961, p. 13 S.

([4]) J. M. HASTINGS et L. M. CORLISS, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 556.

([5]) P. F. BONGERS, *Thèse*, Leiden, 1957.

([6]) Y. ALLAIN, Communication privée.

([7]) Une réduction du moment de Mn^{2+} a été fréquemment invoquée pour expliquer les intensités expérimentales des spinelles contenant Mn^{2+} en position tétraédrique. *Voir* ([4]) et ([8]).

([8]) S. J. PICKART et R. NATHANS, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 317.

([9]) Y. YAFET et C. KITTEL, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 290.

([10]) On notera que l'intensité de la réflexion (200) n'est que peu affectée par la présence du champ (compte tenu des erreurs expérimentales assez grandes sur cette raie de faible intensité); mais il s'agit là d'une réflexion analogue à celle d'un antiferromagnétique.

([11]) N. MENYUK et al., *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 1144.

([12]) Des expériences récentes de détermination de l'aimantation à saturation à 4,2°K effectuées à Saclay ([6]) ont montré que dans un champ de 24 000 Oe, la saturation n'est pas encore atteinte. On a alors $M = 2{,}6\ \mu_B$.

([13]) G. BLASSE et E. W. GORTER, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 1962, suppl. B-1, p. 176.

([14]) J. C. SLONCZEWSKI, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 253 S.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Étude diélectrique d'échantillons d'alumines.* Note (*) de M. **Jacques Le Bot**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'eau fixée sur l'aluminate monocalcique résultant de l'hydratation du ciment alumineux présente des phénomènes de relaxation dipolaire qui ont déjà été mis en évidence [2], [4]. Des phénomènes analogues ont été détectés en ondes centimétriques sur deux échantillons d'alumine hydratée [1]; il a paru intéressant d'étendre ces résultats à une plus grande variété de types d'alumine et d'essayer de comparer par spectroscopie hertzienne les liaisons de l'eau dans les hydrates résultant de la prise du ciment alumineux et dans des échantillons d'alumines hydratées.

Échantillons d'alumines. Méthodes de mesures. — La présente étude a porté sur divers échantillons d'alumines hydratées dont les principales caractéristiques sont résumées ci-après :

— La *boehmite* (monohydrate d'alumine) est un hydroxyde du type RO (OH) avec R = Al, cristallisant dans le système orthorhombique.

— L'*hydrargillite* (trihydrate d'alumine) représente également un hydroxyde de la famille de la Brucite [$R(OH)''$, R = Al, $n = 3$] cristallisant dans le système monoclinique.

— La *pseudo-boehmite* correspond à un état intermédiaire entre la forme cristalline et l'état amorphe; le rapport Al_2O_3/H_2O n'est pas défini.

— Le *Gammagel* et l'*Activalum* sont des gels d'alumine obtenus par l'un ou l'autre des procédés de préparation industrielle des alumines adsorbantes [3]; ce sont des solides polyphasés contenant un peu de boehmite, une phase amorphe, et dans le cas de l'activalum une phase mal cristallisée et à peu près anhydre (alumine η).

Les trois premiers produits nous ont été fournis par M. Rabot, les deux derniers avaient été étudiés en ondes centimétriques par Jean Le Bot [1] qui les avait reçus du laboratoire de M. Prettre (Faculté des Sciences de Lyon).

Sur les échantillons de ces produits, nous avons étudié dans le domaine hertzien (de 100 Hz à 100 kHz) les variations, en fonction de la température, de l'absorption diélectrique caractérisée par la grandeur ($\varepsilon'' + \sigma/\varepsilon_0\omega$) où intervient, outre l'absorption, un terme de conductivité.

Hydrargillite et pseudo-boehmite. — Les mesures ont porté sur des échantillons saturés et des échantillons non traités de ces deux produits qui ne présentent pas dans ces conditions de relaxation dipolaire, dans le domaine de température inférieur à l'intervention de la conductivité.

Boehmite. — Par contre, nous avons détecté sur l'échantillon de boehmite saturée deux bandes de relaxation dipolaire. Les maximums nets de la première ne sont observables qu'aux fréquences de 10 et 100 kHz, au-dessus de la température de l'air liquide :

$$135 \pm 2^\circ K\ (100\ kHz) - 102 \pm 2^\circ K\ (10\ kHz) - \text{vers}\ 81^\circ K\ (1\ kHz).$$

L'énergie d'activation de cette bande qui n'avait pas été détectée antérieurement, serait voisine de 0,08 eV.

La seconde bande se manifeste sous forme d'inflexions, dont on a dégagé, par soustraction de la conductivité, les maximums suivants :

	T(°K).	
à 100 Hz...........	155 ± 1	Énergie d'activation : U = 0,55 eV.
à 1 kHz...........	163 ± 1	
à 10 »	173 ± 1	
à 100 »	189 ± 1	

Une déshydratation non thermique n'affecte pas sensiblement l'intensité des deux bandes de relaxation de la boehmite; nous avons noté enfin que la perte de poids relative résultant de la déshydratation en présence de P_2O_5 d'un échantillon préalablement saturé était de 1,3 %.

Gammagel U_1. — Un échantillon de gammagel, en équilibre hygrométrique avec l'atmosphère ambiante (à 75 % d'humidité relative), présente une bande de relaxation dipolaire caractérisée par des maximums très nets :

	T(°K).	
à 100 Hz.............	152	Énergie d'activation : U = 0,53 — 0,56 eV.
à 1 kHz.............	160	
à 10 »	171	
à 100 »	182	

La déshydratation sous vide primaire de l'échantillon réduit très sensiblement l'intensité de cette bande, tout en laissant apparaître entre 200 et 250°K les maximums d'une nouvelle bande préalablement masqués par la conductivité. Du fait de sa position, cette dernière présenterait une certaine analogie avec la bande de relaxation observée sur le ciment alumineux déshydraté [4].

Activalum S_1. — En équilibre hygrométrique avec l'atmosphère ambiante d'humidité relative 75 %, un échantillon de ce produit présente une bande encore plus nette que la précédente :

	T(°K).	
à 100 Hz............	172	Énergie d'activation : U = 0,87 eV.
à 1 kHz......... .	179	
à 10 »	186	
à 100 »	194	

Ces maximums se manifestent avec une intensité croissant avec la fréquence; et la déshydratation de l'échantillon réduit les valeurs absolues de l'absorption, laissant apparaître les traces d'une autre bande dont les maximums sont très difficilement repérables dans ces conditions de traitement.

Notons qu'en traçant les droites (Log ν_c, 1/T) relatives à ces deux produits, on recoupe de manière satisfaisante les résultats obtenus en ondes centimétriques [1] dans des conditions d'hydratation voisines.

Discussion des résultats. — L'examen des résultats des mesures de l'absorption diélectrique conduit à séparer les phénomènes observés suivant la nature des échantillons :

— Certaines alumines non actives ne présentent pas de relaxation dipolaire dans le domaine exploré (hydrargillite, pseudo-boehmite); la relaxation de la boehmite, qui se manifeste par les bandes 0,08 et 0,55 eV, n'est pas liée à la faible teneur en eau adsorbée par l'échantillon.

— Par contre, les bandes de relaxation dipolaire des alumines activées (activalum, 0,87 eV et gammagel, 0,55 eV) paraissent en liaison directe avec l'eau adsorbée par les échantillons, ainsi qu'en témoigne leur disparition sous l'effet de la déshydratation; cette caractéristique, ainsi que la comparaison de la position, de l'allure des maximums et des valeurs de l'énergie d'activation font ressortir l'analogie de la bande de relaxation du gammagel avec la bande qui avait été détectée sur l'aluminate monocalcique et le ciment alumineux hydratés ([4]).

De cette analogie, on peut déduire l'identité des liaisons de l'eau dans le ciment alumineux en cours d'hydratation avec celles de l'eau sur un gel d'alumine adsorbant tel qu'on l'obtient par déshydratation incomplète de la gibbsite (activalum) ([3]).

(*) Séance du 15 octobre 1962.

([1]) J. Le Bot, *Thèse*, Paris, 1954.
([2]) J. J. Le Bot, A. Riopel et P. Boyer, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 731.
([3]) M. V. Mathieu, *Thèse*, Lyon, 1955.
([4]) A. Riopel, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, 1961.

(*Faculté des Sciences, Rennes.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Diffusion élastique électron-proton à faibles transferts.* Note (*) de MM. **Boris Dudelzak**, **Gilles Sauvage** et **Pierre Lehmann**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons cherché à déterminer les facteurs de forme du proton, pour de faibles transferts. Nous en déduisons une valeur de son rayon carré moyen de charge, et la comparons à certaines prévisions théoriques.

Nous avons mesuré la section efficace de diffusion électron-proton pour des quadritransferts $q^2 \leqq 2$ fermi^{-2}. Ce travail fait suite à celui récemment effectué dans notre laboratoire pour un quadritransfert $q^2 = 3$ (1).

Dans nos expériences l'énergie des électrons incidents variait de 100 à 250 MeV. Des mesures faites à l'angle de diffusion de 60° pour $q^2 = 0{,}30$ et $q^2 = 0{,}49$ (fermi)$^{-2}$ nous ont permis de calculer le facteur de forme de Dirac F_1 du proton, d'autres mesures faites aux angles 60 et 150° pour $q^2 = 1$ et aux angles de 84 et 150° pour $q^2 = 2$ nous ont permis de calculer les facteurs de forme de Dirac F_1 et de Pauli F_2.

Dispositif et méthode expérimentale (*fig.* 1). — Le faisceau de l'accélérateur linéaire de la Faculté des Sciences de Paris est focalisé sur une cible de polythène. Les électrons diffusés à l'angle θ sont analysés en énergie par un spectromètre, puis traversent une fente large avant d'atteindre le compteur Čerenkov.

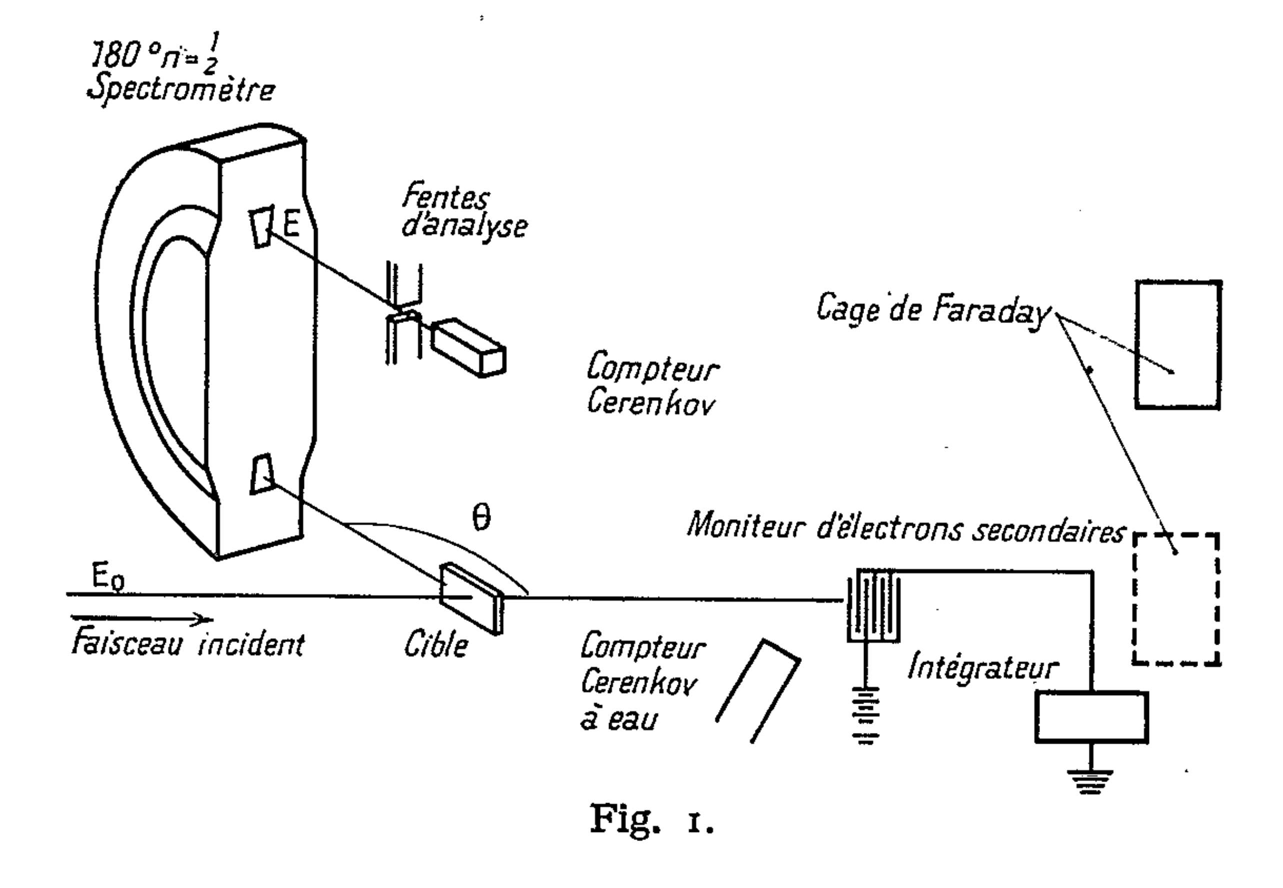


Fig. 1.

La largeur de la fente est de deux à trois fois celle du pic élastique. Cette condition caractérise la méthode dite du plateau. En effet la courbe représentant le nombre d'électrons en fonction du champ dans le spectromètre possède un plateau. Cette méthode évite d'une part, la nécessité de connaître avec précision la constante de dispersion du spectromètre

et la largeur de la fente, grandeurs difficiles à mesurer avec une faible erreur. D'autre part, elle est très peu sensible aux instabilités en énergie du faisceau incident.

Résultats et interprétation. — Les facteurs de forme sont calculés à partir de la formule de Rosenbluth :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{exp}} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Mott}} \left\{ F_1^2 + \frac{q^2}{4M^2}\left[2(F_1 + KF_2)^2 \operatorname{tg}^2\frac{\theta}{2} + K^2F_2^2\right]\right\}.$$

La section efficace expérimentale $(d\sigma/d\Omega)_{\text{exp}}$ est déduite de nos mesures après diverses corrections dues essentiellement à des phénomènes radiatifs.

$q^2 = 0,30(\pm 1\%)$, $F_1 = 0,964(\pm 1\%)$,

$q^2 = 0,49(\pm 1\%)$, $F_1 = 0,940(\pm 1\%)$,

$q^2 = 1,00(\pm 1\%)$, $\frac{F_1}{F_2} = 1,00(\pm 2,5\%)$, $F_1 = 0,899(\pm 1\%)$, $F_2 = 0,899(\pm 2\%)$,

$q^2 = 2,00(\pm 1\%)$, $\frac{F_1}{F_2} = 1,03(\pm 3\%)$, $F_1 = 0,815(\pm 1,50\%)$, $F_2 = 0,792(\pm 2\%)$.

Les erreurs indiquées correspondent à un écart type. Les erreurs systématiques ont été ajoutées quadratiquement aux erreurs statistiques. La figure 2 montre nos résultats et ceux de Stanford [(2), (3)].

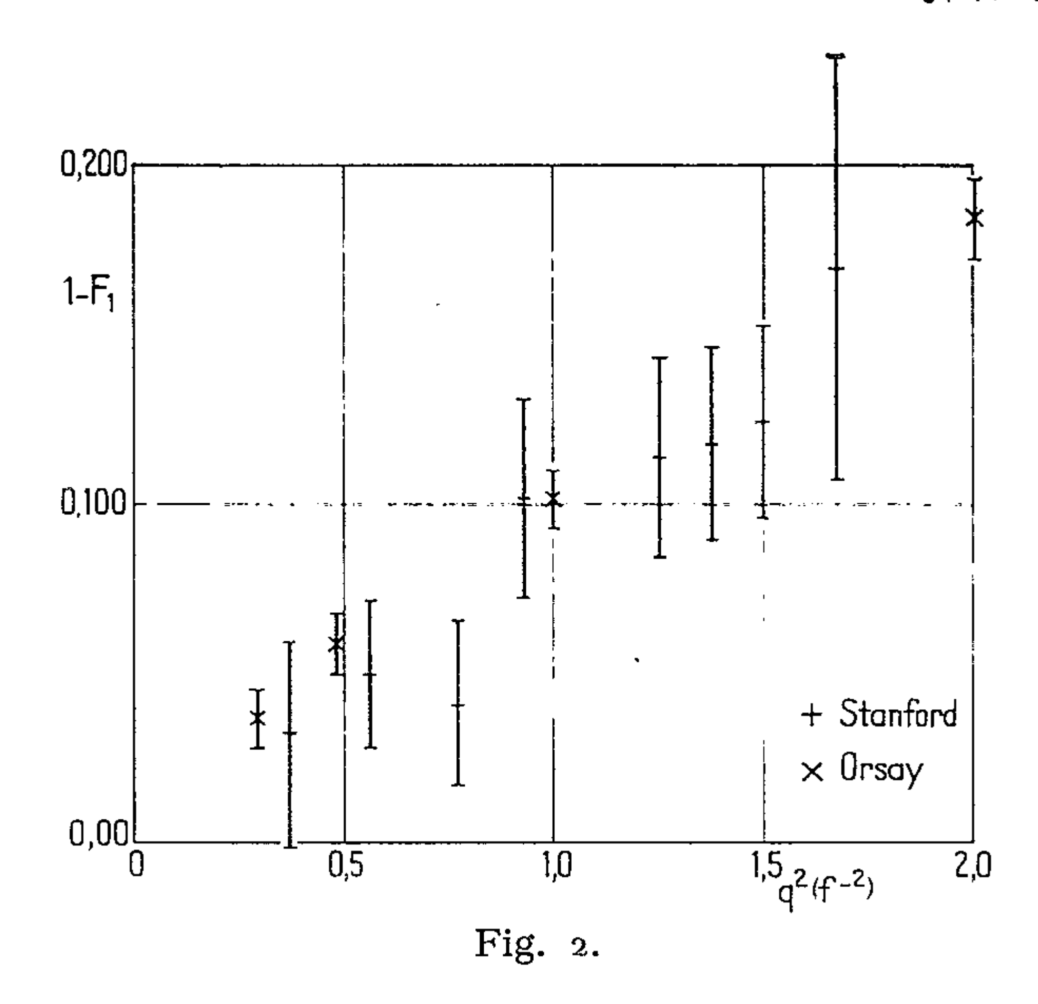


Fig. 2.

Une analyse par la méthode des moindres carrés nous a montré qu'il était possible de rendre compte de la variation de F_1 en fonction de q^2 par une loi linéaire, jusqu'à un transfert de $2\,f^{-2}$. On en déduit un rayon carré moyen du proton $\langle r^2\rangle^{1/2}$ défini par la relation

$$F_1(q^2) = 1 - \frac{1}{6}\langle r^2\rangle q^2, \qquad \langle r^2\rangle^{\frac{1}{2}} = 0,76 \pm 0,02 \text{ fermi}.$$

Un modèle de noyau basé sur la théorie de la dispersion et qui interpréterait les facteurs de forme uniquement par des mésons ρ et ω

récemment découverts conduit, avec $\langle r^2 \text{ neutron} \rangle^{1/2} = 0$, à la valeur $\langle r^2 \text{ proton} \rangle^{1/2} = 0{,}65$ fermi ([4]). Cette valeur est en dehors des limites d'erreurs de nos mesures.

La figure 3 montre les valeurs de F_1/F_2 correspondant à nos mesures et à celles de la référence ([1]), comparées à celles de Stanford et Cornell, [([5]), ([6])].

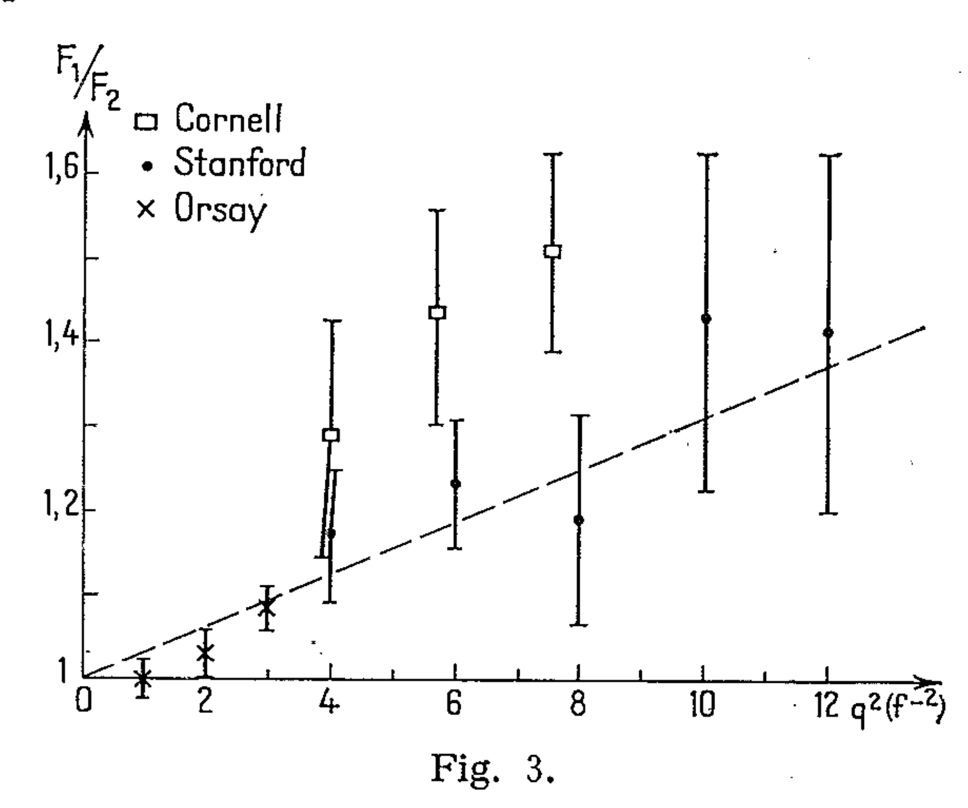


Fig. 3.

Notons enfin que des considérations théoriques récentes [([7]), ([8]), ([9])] attribuent une signification physique aux quantités

$$F_{ch} = F_1 - \frac{q^2}{4M^2} KF_2, \qquad F_M = \frac{F_1 + KF_2}{1 + K}$$

qui semblent décrire plus correctement la distribution de charge et de courant dans le proton

L'hypothèse $F_{ch} = F_M$ ([9]) conduit à

$$\frac{F_1}{F_2} = 1 + \frac{1 + K}{4M^2} q^2,$$

cette droite est représentée en pointillé sur la courbe 3. Nos mesures ne sont pas en désaccord avec cette hypothèse.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

([1]) P. LEHMANN, R. TAYLOR et R. WILSON, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 1183.
([2]) R. HOFSTADTER, *Ann. Rev. Nucl. Sc.*, 7, 1957, p. 231.
([3]) R. HERMANN et R. HOFSTADTER, *High Energy Scattering. Tables*, 1960.
([4]) SAKURAI, *Phys. Rev.* (sous presse).
([5]) F. BUMILLER, M. CROISSIAUX, E. DALLY et R. HOFSTADTER, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 1623.
([6]) R. M. LITTAUER, H. F. SHOPPER et R. R. WILSON, *Phys. Rev. Lett.*, 7, 1961, p. 141.
([7]) F. ERNST, R. SACHS et R. WALI, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 1105.
([8]) L. N. HAND, D. MILLER et R. WILSON, *Phys. Rev. Lett.*, 8, 1962, p. 110.
([9]) K. J. BARNES, *Symposium on High Energy Physics*, London, 1962.

(*Laboratoire de l'Accélérateur linéaire, Orsay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cinétique de l'oxydation du nickel dans l'air aux températures élevées.* Note (*) de Mme **Laure Berry** et M. **Jean Païdassi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Entre 800 et 1400°C, l'oxydation du nickel dans l'air obéit à une loi parabolique à constante. Dans les intervalles 800-1000°C et 1000-1400°C, le processus d'oxydation peut être caractérisé par deux énergies d'activation respectivement égales à 24 000 et 49 000 cal/mole.

De nombreux travaux ont déjà été consacrés à l'étude de la réaction du nickel avec l'air ou l'oxygène aux températures élevées. Parmi les derniers, nous citerons ceux de Moore et Lee ([1]), Gulbransen et Andrew ([2]), Frederick et Cornet ([3]), Engell, Hauffe et Ilschner ([4]), Pickett et Macnairn ([5]) et Sartell et Li ([6]). Étant donné que des divergences subsistent entre les résultats obtenus par les différents auteurs, il nous a paru intéressant de reprendre l'ensemble du problème dans des domaines de températures et de pressions plus étendus. Dans la présente Note nous nous proposons d'exposer uniquement les résultats se rapportant à la cinétique de l'oxydation du nickel dans l'air à des températures comprises entre 800 et 1400°C.

Les échantillons de nickel (Ni > 99,95 %), sous forme de plaquettes, étaient polis sous eau jusqu'au papier émeri 600, lavés très soigneusement à l'alcool et à l'acétone, éventuellement polis chimiquement ([7]) et enfin recuits sous vide (5.10^{-6} mm Hg) pendant 5 h à 1000°C. Dans le but d'étudier l'influence du mode de préparation de la surface sur la cinétique d'oxydation, nous avons également mis en œuvre des échantillons qui avaient été repolis au papier 600 après recuit, afin d'éliminer les striations superficielles de Bénard ([8]) nettement décelables après ce recuit, et de former ainsi sur le métal recristallisé un mince derme écroui.

Les expériences d'oxydation étaient effectuées dans une thermobalance Stanton à enregistrement électronique sensible au 1/10 de milligramme et dont le tube-laboratoire vertical était ouvert seulement à son extrémité inférieure.

Les diagrammes des figures 1 et 2 récapitulent les résultats obtenus. (Ceux-ci, comme nous avons pu l'établir, sont indépendants de la préparation de surface adoptée, aux erreurs d'expériences près.) On y constate, si l'on fait abstraction d'une période initiale perturbée, que la cinétique d'oxydation obéit, dans des conditions isothermes, à la loi parabolique à constante : $(\Delta m)^2 = kt + k'$, où Δm est l'augmentation de poids en milligrammes par centimètre carré, t le temps, k la constante d'oxydation, k' une autre constante positive (qui est d'ailleurs sensiblement nulle pour les températures égales ou supérieures à 1300°C).

Compte tenu de ces résultats, il semble justifié de conclure que le processus d'oxydation superficielle du nickel est régi, dans l'intervalle étudié, par la diffusion des différents ions qui y participent.

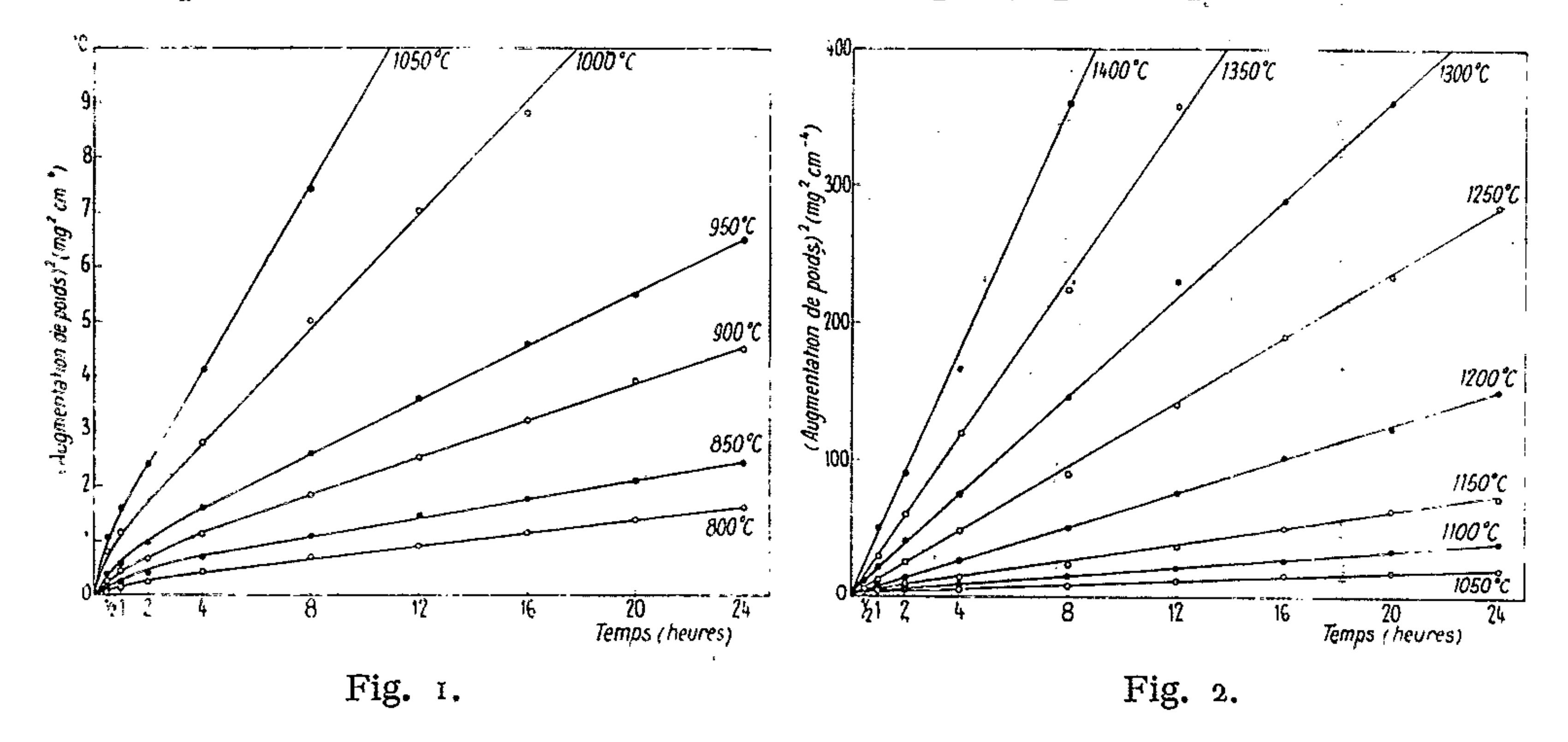


Fig. 1. Fig. 2.

Sur la figure 3, nous avons représenté la variation de la constante d'oxydation k en fonction de l'inverse de la température absolue T. On y constate que, dans les intervalles 800-1000°C et 1000-1400°C, le phénomène d'oxydation peut être caractérisé par deux énergies d'activation trouvées respectivement égales à 24 000 et 49 000 cal/mole.

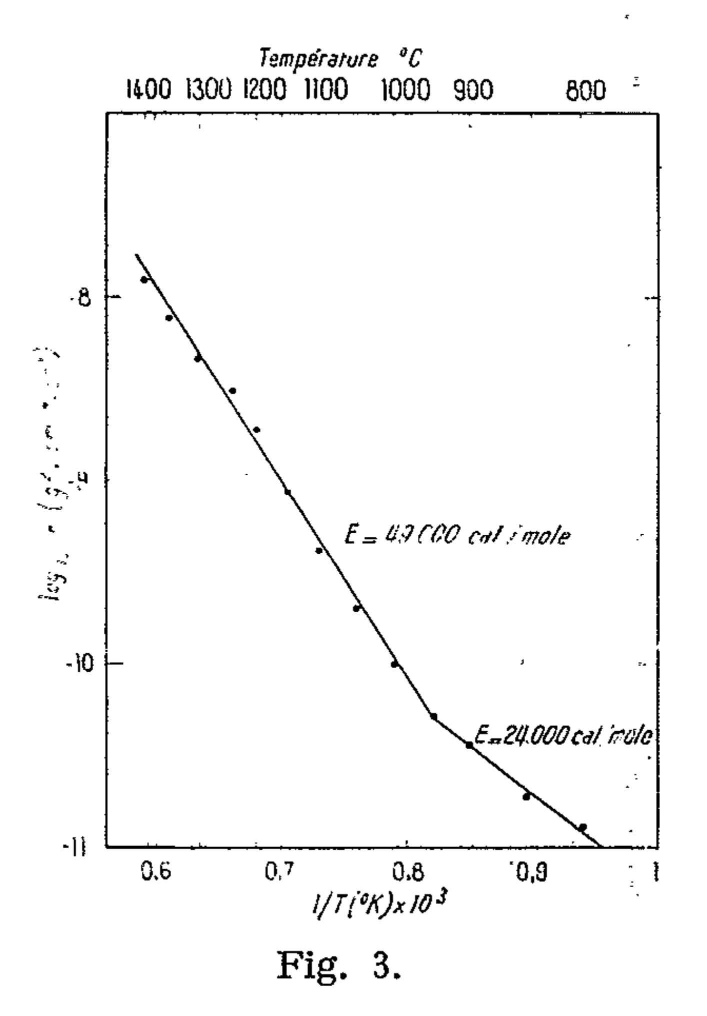


Fig. 3.

Le changement de pente qu'on observe sur la figure 3 au voisinage de 950°C mérite d'être souligné. Il n'est certainement pas dû à une surchauffe de l'échantillon pour des températures d'oxydation supérieures à 950°C, étant donné la lenteur de la réaction. Nous avons pensé que la mise en température des échantillons dans le gaz oxydant, telle qu'elle

a été effectuée dans nos expériences, était susceptible de provoquer un effet perturbateur pour les températures inférieures à celle de la transition. En fait, les expériences discontinues que nous avons réalisées dans l'intervalle 800-1 100°C, avec préchauffage sous vide des échantillons avant d'introduire l'air dans le tube-laboratoire, ont montré que la mise en œuvre de cette technique opératoire plus rigoureuse ne modifiait pas le processus de transition de façon appréciable.

Il n'est pas exclu, par contre, que celui-ci soit fonction des impuretés présentes dans le métal, lesquelles perturberaient la réaction pour les températures inférieures à celle de transition. C'est la raison pour laquelle nous nous proposons de préciser, pour des qualités de nickel de pureté croissante, la cinétique d'oxydation dans l'intervalle 800-1 100°C.

(*) Séance du 8 octobre 1962.

(1) W. J. Moore et J. K. Lee, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 364; *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 916.

(2) E. A. Gulbransen et K. F. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, 101, 1954, p. 128; 104, 1957, p. 451; 105, 1958, p. 363.

(3) S. F. Frederick et I. Cornet, *J. Electrochem. Soc.*, 102, 1955, p. 285.

(4) H. J. Engell, K. Hauffe et B. Ilschner, *Z. Elektrochem.*, 58, 1954, p. 478.

(5) H. Uhlig, J. Pickett et J. Macnairn, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 111.

(6) S. A. Sartell et C. H. Li, *J. Inst. Metals*, 90, 1961, p. 92.

(7) W. J. Mc G. Tegart, *The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals*, Pergamon Press, p. 96.

(8) J. Moreau et J. Bénard, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 787.

(*Commissariat à l'Énergie atomique, Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides, Section d'Étude de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Fonction d'acidité des solutions concentrées de méthoxydes alcalins.* Note (*) de MM. **Gérard Lambert** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les méthoxydes de lithium, sodium et potassium, qui, en solutions diluées, sont équivalents en basicité, se différencient nettement en solutions concentrées. La fonction d'acidité, H_M, relative au méthanol a été mesurée et atteint la valeur de 19 en solution 3 M de méthoxyde de sodium.

Nous avons montré récemment [1] que les méthoxydes de potassium, de sodium et de lithium étaient équivalents en basicité en solutions suffisamment diluées. Par contre, dès que la concentration dépasse 0,1 N, il n'en est plus de même et les activités des trois sels s'écartent notablement. Leurs solubilités sont assez importantes (jusqu'à 3,7 M pour le sel de sodium) et permettent d'étudier un domaine assez grand de concentration : nous avons cherché à évaluer les basicités respectives de ces trois solutions en construisant une fonction d'acidité de Hammett, mais relative au méthanol en solution infiniment diluée, H_M.

En milieu basique, Schwarzenbach [2] avait utilisé un tel procédé dans des solutions de soude et de potasse, mais avait rencontré de nombreuses difficultés dues à l'insolubilité de la plupart des indicateurs. Puis Deno [3], Schaal [4], Masure [5], avaient employé des mélanges d'eau et d'hydrazine, d'éthylènediamine ou d'éthanolamine pour établir une fonction d'acidité, H, mais ces milieux aminés présentent l'inconvénient de réagir assez souvent avec les solutés.

Au contraire l'excellent pouvoir solvant du méthanol, la connaissance précise de son produit d'autoprotolyse et des ions correspondants en font un milieu de choix pour une telle fonction qui représente la capacité pour une solution de méthoxyde dans le méthanol de prendre un proton à un composé du type $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$. En solution dans le méthanol, l'équilibre d'ionisation s'écrit

$$AH + CH_3OH \rightleftharpoons A^- + CH_3OH_2^+$$

dont la constante thermodynamique est

$$K^{CH_3OH} = \frac{(A^-)(CH_3OH_2^+)}{(AH)}.$$

La fonction H_M est alors définie par la relation

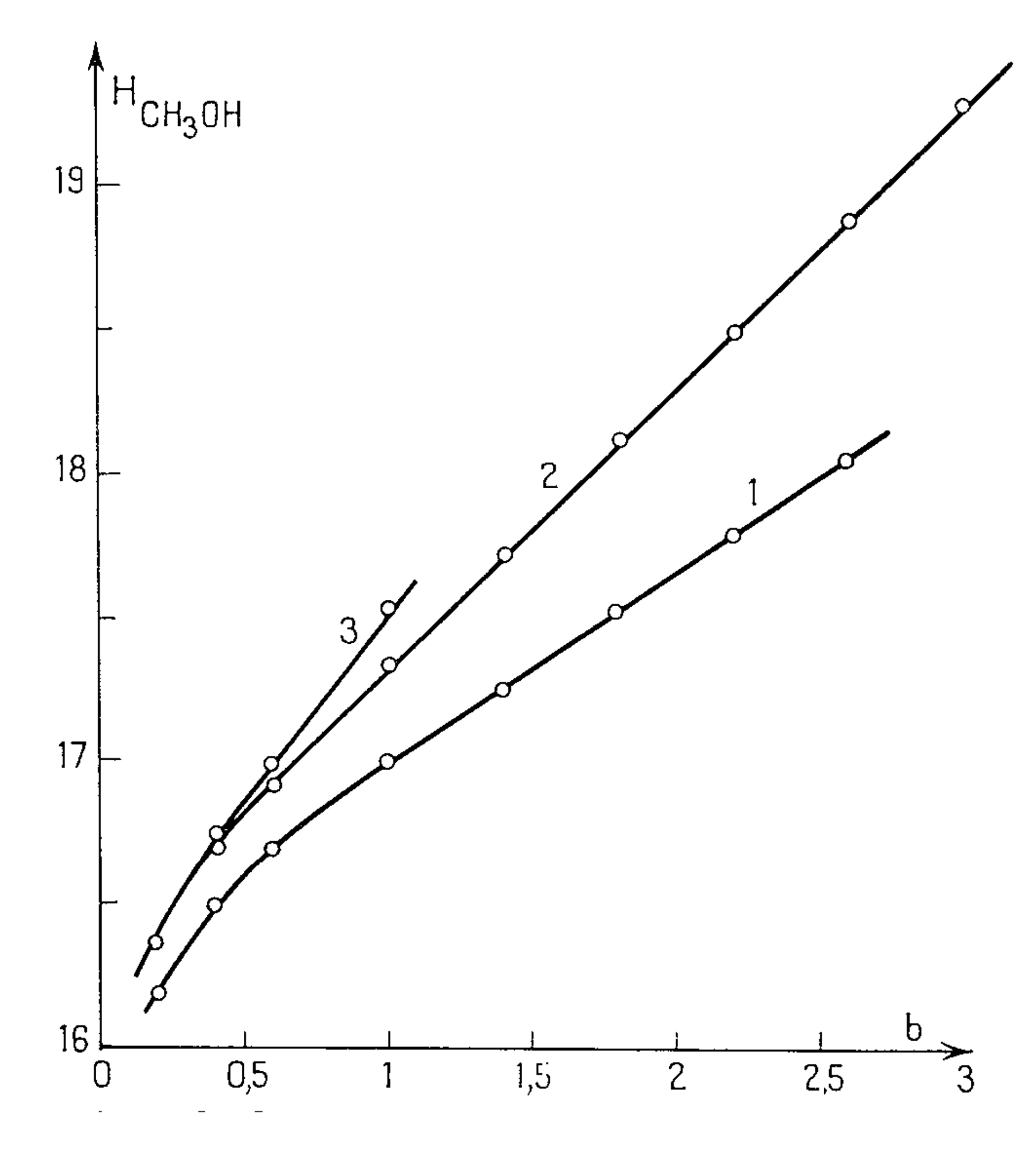
$$H_M = -\log\left[(CH_3OH_2^+)\frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}}\right]$$

(les γ représentant les coefficients d'activité), relation équivalente à

$$H_M = pK^{CH_3OH} + \log\frac{|A^-|}{|AH|}.$$

Cette relation permet de calculer H_M si le pK^{CH_3OH} de l'acide est connu et si le rapport de concentration $|A^-|/|AH|$ est mesurable, ou inversement de déterminer la constante d'ionisation d'un composé quelconque à partir de H_M.

Pour établir cette fonction H_M, nous avons choisi successivement la dinitro-4.4′ diphénylamine, de pK^{CH_3OH} connu (1), la dinitro-2.4 diphénylamine, le nitro-3 carbazole et la dinitro-2.4 aniline, car ces acides présentent des domaines d'ionisation qui se recouvrent régulièrement de sorte qu'il est possible d'atteindre de proche en proche les pK^{CH_3OH} à partir de celui déjà connu par ailleurs.



La mesure des rapports $|A^-|/|AH|$ a été effectuée par spectrophotométrie, mais nécessite la connaissance précise des coefficients d'absorption des ions : ceux-ci ont pu être mesurés directement en présence de méthoxyde de sodium, mais non des méthoxydes de lithium ou de potassium par suite de leur faible basicité ou de leur plus faible solubilité. Nous avons alors admis que les coefficients ioniques étaient les mêmes qu'en présence du sel de sodium, par suite de la permittivité assez forte du méthanol.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure.

Discussion. — Le méthoxyde de potassium est le plus basique à égalité de concentration. Par contre, les méthoxydes de sodium et de lithium, plus solubles, permettent d'obtenir des solutions de fonction d'acidité plus élevée.

Le procédé permet de mesurer les pK^{CH_3OH} des indicateurs utilisés et de dresser le tableau suivant :

	pK^{CH_3OH}.	pK^{eau}.	ΔpK.
Nitro-3 carbazole...............	17,64	15,10	−2,54
Dinitro-2.4 diphénylamine	17,16	14,65	−2,51
Dinitro-2.4 aniline	18,35	15,80	−2,55

La différence de pK correspond pour ces acides à la valeur moyenne déjà trouvée — 2,52 ([1]).

(*) Séance du 15 octobre 1962.

([1]) G. Lambert et R. Schaal, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1939.

([2]) G. Schwarzenbach et R. Sulzberger, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 348.

([3]) N. C. Deno, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2039.

([4]) R. Schaal, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 701.

([5]) F. Masure, R. Schaal et P. Souchay, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1143.

(*Laboratoire de Chimie, IV, P. C. B.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris* 5e)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système bore-soufre*. Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller** et **François Chopin**, présentée par M. Paul Pascal.

Le sulfure B_2S_5 est obtenu par synthèse à 590°C en tube scellé. Le sulfure B_2S_3 résulte de l'action sur le bore, au-delà de 600°C, d'un courant H_2S dilué dans H_2, suivie d'une dissociation à 100°C du composé d'addition BS_2H obtenu. B_2S_5 et B_2S_3 sont caractérisés par leur spectre X, ils s'hydrolysent instantanément à l'air. Ils se subliment sans dissociation.

Les travaux relatifs au système bore-soufre sont anciens et contradictoires. Ne disposant pas des méthodes d'identification physiques, certains auteurs ont abouti à des conclusions d'autant plus erronées que les produits obtenus sont extrêmement fragiles à la vapeur d'eau atmosphérique.

Cinq sulfures ont été signalés : B_2S_5, B_2S_3, BS, B_4S, $B_{12}S$. La seule référence relative à B_2S_5, due à Moissan, est l'action du soufre sur l'iodure BI_3 en présence de sulfure de carbone; le produit fondrait à 390°C avec dissociation en soufre et B_2S_3 ([1]). Celui-ci s'obtiendrait également par action sur le bore du gaz sulfhydrique selon Gauthier ([2]) et Costeanu ([3]), de divers sulfures selon Moissan ([1]) ou par interaction de B_2O_3 et Al_2S_3 selon Tiede et Thimann ([4]); la diversité des propriétés physiques signalées par les auteurs permet de supposer que les produits obtenus n'étaient pas identiques. BS aurait été mis en évidence par Zeemann par voie spectroscopique ([5]); B_4S résulterait de l'action de H_2S sur le bore à basse température, mais se dissocierait totalement dès 390°C (Sabatier) ([6]). $B_{12}S$, qui serait isotypique de $B_{12}P_2$, s'obtiendrait, par contre, par synthèse à 1700°C suivie de trempe (Matkovich) ([7]).

Nous avons obtenu un sulfure de formule B_2S_5 par action prolongée en tube scellé à 590°C du soufre en excès sur le bore amorphe, suivie d'une extraction du soufre résiduel au soxhlet. Le bore est titré potentiométriquement, le soufre est dosé sous forme de sulfate, soit après fusion alcaline oxydante, soit après oxydation par H_2O_2 en milieu fortement basique. B_2S_5 se présente sous forme de poudre jaune pâle caractérisée par un spectre X bien défini.

Son hydrolyse à l'air est instantanée et exige une manipulation en boîte sèche :

$$B_2S_5 + 6H_2O \rightarrow 2H_3BO_3 + 3H_2S + 2S.$$

Il se volatilise dès 200°C sans subir aucune dissociation.

Par action entre 600 et 900°C d'un courant de gaz sulfhydrique dilué dans l'hydrogène sur des pastilles de bore, nous obtenons sur les parois froides de l'appareil un dépôt blanc cristallisé en aiguilles de formule BS_2H.

Celui-ci se dissocie dès 100°C avec libération de H_2S et formation de B_2S_3, mis en évidence par analyse chimique :

$$2BS_2H \rightarrow B_2S_3 + H_2S,$$

B_2S_3 est une poudre blanche, de spectre X caractéristique, aussi sensible à l'humidité atmosphérique que B_2S_5. Volatil dès 250°C, il fond vers 600°C; le sublimat, dans lequel ni BS ni B_4S n'ont pu être mis en évidence, ne subit en fait aucune dissociation apparente à l'analyse chimique ou radiocristallographique.

L'action en tube scellé à 590°C du soufre sur le bore dans un rapport atomique inférieur à 3/2 donne d'ailleurs un mélange de B_2S_3 mal cristallisé et de bore élémentaire.

B_2S_5.				B_2S_3.			
d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
6,04	30	2,412	10	9,4	5	2,245	5
5,24	40	2,316	10	6,99	20	2,132	5
4,20	20	2,283	10	5,34	30	2,066	5
3,87	40	2,228	10	4,62	5	1,956	5
3,63	20	2,180	10	4,25	10	1,890	5
3,48	100	2,062	15	4,03	10	1,816	5
3,31	5	2,016	5	3,76	20	1,780	5
3,079	15	1,986	10	3,56	100	1,751	5
3,023	15	1,920	10	3,34	10	1,668	5
2,961	15	1,864	10	3,041	15	1,603	10
2,898	20	1,841	10	2,961	10	1,576	5
2,842	10	1,781	15	2,760	30	1,478	5
2,661	10	1,739	15	2,667	80	–	–
2,616	20	1,683	10	2,530	20	–	–
2,570	5	1,615	10	2,372	10	–	–
2,451	40	1,582	10	2,272	5	–	–

L'action du gaz sulfhydrique et de l'ammoniac sur B_2S_5 et B_2S_3, ainsi que la formation de thioborates et de thioperborates font actuellement l'objet d'investigations systématiques au laboratoire.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(1) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, 115, 1892, p. 206-272 et *Ann. Chim. Phys.*, 6, 1895, p. 312.

(2) GAUTHIER, *Comptes rendus*, 129, 1899, p. 596 et *Ann. Chim. Phys.*, 18, 1899, p. 363.

(3) COSTEANU, *Comptes rendus*, 157, 1913, p. 934.

(4) E. TIEDE et M. THIMANN, *Ber.*, 59, 1926, p. 1703.

(5) P. B. ZEEMANN, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 902.

(6) P. SABATIER, *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1891, p. 216.

(7) V. I. MATKOVICH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1804.

(*Service de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Bordeaux*).

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système ternaire eau-anhydride borique-oxyde de potassium.* Note (*) de MM. **Antoine-Pierre Rollet** et **Paul Toledano**, présentée par M. Paul Pascal.

Le système ternaire H_2O-B_2O_3-K_2O a été étudié aux températures accessibles sous la pression atmosphérique. En dehors des monoborate, diborate, pentaborate connus depuis les travaux de Dukelski (1906), et du pentaborate dibasique isolé par Auger, un monoborate dibasique nouveau s'est manifesté.

Le système ternaire H_2O-B_2O_3-K_2O n'a pas été jusqu'ici étudié de façon détaillée. En 1906 Dukelski ([1]) a dressé l'isotherme 30°C. Plus tard (1955) Carpeni ([2]) a tracé de 5 à 95°, cinq isothermes incomplètes (la région plus alcaline que le monoborate n'est pas représentée).

Les borates mis en évidence sur l'isotherme 30° sont :

le monoborate : $B_2O_3.K_2O.2{,}5H_2O$;

le diborate : $2B_2O_3.K_2O.4H_2O$;

le pentaborate : $5B_2O_3.K_2O.8H_2O$.

Carpeni a obtenu en outre, sur les deux isothermes 85 et 95°, le borate d'Auger ([3]), ou pentaborate dibasique : $5B_2O_3.2K_2O.5H_2O$, qui s'interpose avec une solubilité congruente entre les branches du pentaborate et du diborate.

Nous avons repris l'étude du système ternaire aux températures accessibles sous la pression atmosphérique. Aux phases solides qui viennent d'être citées, s'ajoutent d'autres espèces chimiques, notamment un monoborate dibasique répondant à la formule $B_2O_3.2K_2O.5H_2O$. Ce sel n'a pas encore été signalé, mais le ternaire H_2O-B_2O_3-Na_2O met en évidence un sel analogue de sodium : $BO_2O_3.2Na_2O.H_2O$ [Sborgi ([4])].

La figure 1 reproduit trois isothermes typiques du système ternaire (compositions pondérales). En se reportant à l'isotherme extérieure (100°C) on observe sept branches qui correspondent aux phases solides suivantes :

AB : BO_3H_3;

BC : $5B_2O_3.K_2O.8H_2O$;

CD : $5B_2O_3.2K_2O.5H_2O$ (borate d'Auger);

DE : $2B_2O_3.K_2O.4H_2O$;

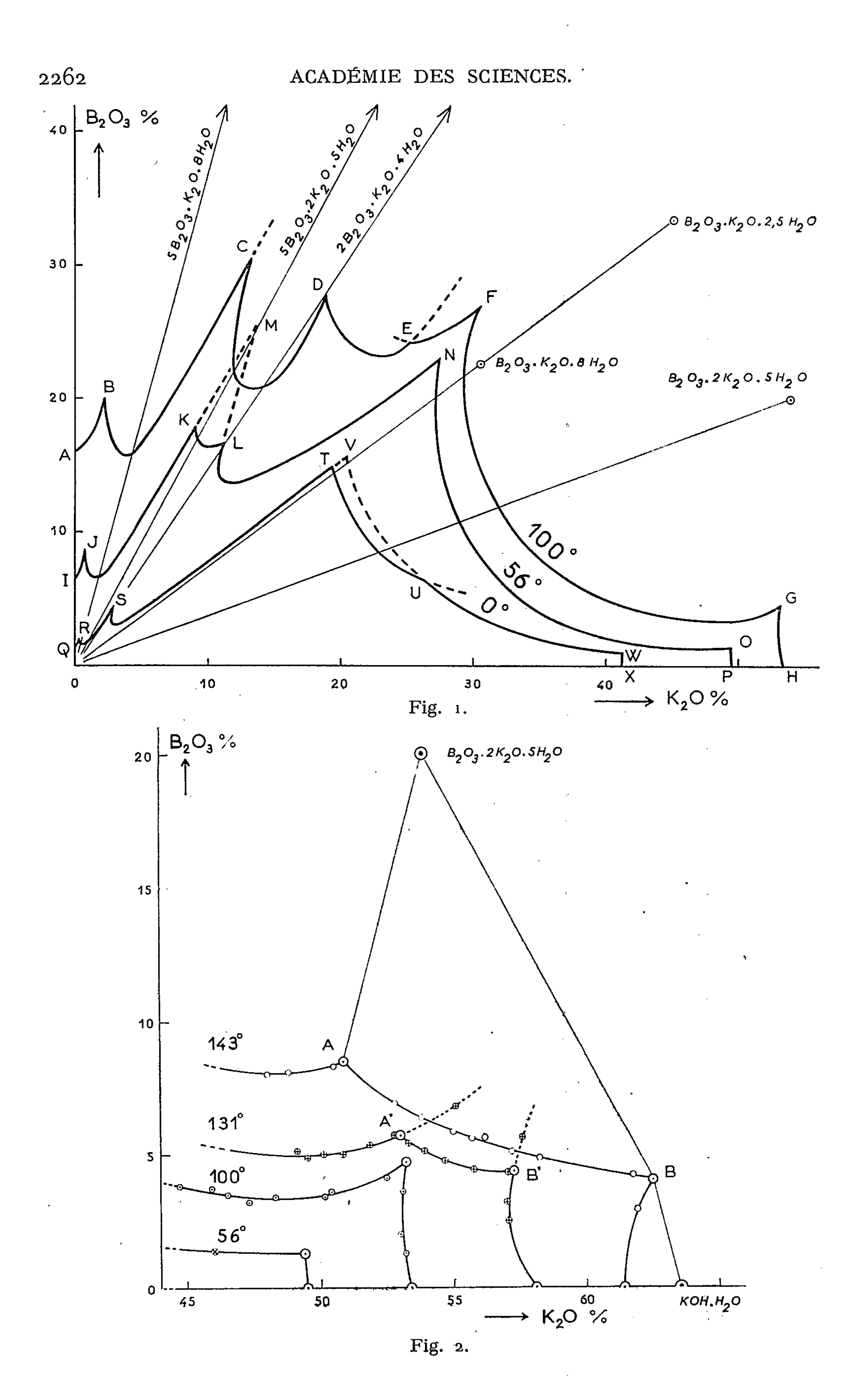
EF : $2B_2O_3.K_2O.2H_2O$;

FG : $B_2O_3.K_2O.2{,}5H_2O$;

GH : $KOH.H_2O$.

Sur l'isotherme 0° la branche TU correspond à un hydrate plus riche du monoborate : $B_2O_3.K_2O.8H_2O$, déjà signalé par l'un d'entre nous ([5]). L'autre hydrate ($2{,}5H_2O$) stable sur la branche UW se manifeste volontiers à l'état métastable sur la branche UV.

Le borate d'Auger est une phase stable du ternaire aux températures supérieures à 30°. On observe facilement une branche très courte qui lui



B2O3 %
K2O %
5B2O3.K2O.8H2O
5B2O3.2K2O.5H2O
2B2O3.K2O.4H2O
B2O3.K2O.2,5 H2O
B2O3.K2O.8 H2O
B2O3.2K2O.5H2O
100°
56°
0°
A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V W X

Fig. 1.

B2O3 %
B2O3.2K2O.5H2O
143°
131°
100°
56°
A
A'
B
B'
K2O %
KOH.H2O

Fig. 2.

correspond sur les isothermes 35 et 47°; il faut cependant introduire des germes pour l'obtenir. Sur la figure 1 on le distingue sur les branches KL (56°) et CD (100°). Il se forme spontanément au-dessus de 80°. Aux températures plus basses on obtient, en l'absence de germes, les branches métastables du pentaborate et du diborate qui se rejoignent, par exemple en M sur l'isotherme 56°.

Au-dessus de 30° le sel d'Auger commence par avoir une solubilité non congruente. La limite de congruence se place vers 40°. Quand la température s'élève le domaine de ce borate s'élargit au détriment des sels voisins, principalement du diborate qui, au-dessus de 56°, cesse alors d'avoir une solubilité congruente.

La figure 2 représente une portion limitée du système avec quelques isothermes : 56, 100, 131 et 143°C. Les deux dernières ne sont que partiellement accessibles sous la pression atmosphérique. Sur les isothermes 131 et 143° une branche apparaît (AB ou A'B') relative au sel basique $B_2O_3.2K_2O.5H_2O$. La formule de ce composé a pu être établie par la méthode des « ensembles » et celle des « restes ».

Ce borate est nouveau. Il n'apparaît pas à 100° et n'est stable qu'au-dessus de cette température. On remarquera que le sel correspondant du sodium, déjà signalé par Sborgi, est beaucoup moins hydraté ($1H_2O$) et qu'il se manifeste à des températures plus basses (60°).

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(1) DUKELSKI, *Z.anorg. allgem. Chem.*, 50, 1906, p. 41.

(2) CARPENI, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1327; CARPENI, HALADJIAN et PILARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1634.

(3) AUGER, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1602.

(4) SBORGI et MECACCI, *Atti. Accad. Lincei*, 24, 1915, p. 443; et 25, 1916, p. 327 et 445.

(5) TOLEDANO, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2348.

(*Faculté des Sciences de Paris,*
Laboratoire de Chimie VI, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution en solution des thoricarbonates complexes.* Note (*) de M. **Jacques Faucherre** et Mme **Jacqueline Dervin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les sels de thorium se dissolvent dans un excès de carbonate alcalin sous la forme d'un anion complexe, dont la stabilité en solution est à l'origine de certaines méthodes d'enrichissement des minerais de thorium.

D'après Tolmachev ([1]), la constitution de cet ion complexe en solution, déterminée par spectrophotométrie, serait $[Th(CO_3)_4(OH)_2]^{6-}$, alors que Franck ([2]) conclut, par dialyse, à la formation d'un ion bicondensé $[Th(CO_3)_4]_2^{8-}$. Par contre, plusieurs auteurs [([3]) à ([7])] ont préparé des thoricarbonates à l'état cristallisé, qui correspondent tous, systématiquement, à un même ion complexe : $[Th(CO_3)_5]^{6-}$. Il semblerait donc que la nature de l'ion complexe soit, en solution, différente de celle qu'il affecterait dans ses sels pris à l'état cristallisé.

Nous avons montré, par titrage cryoscopique, dans l'eutectique KNO_3-glace, que l'ion simple Th^{4+}, ainsi que l'ion basique tétracondensé $[Th_4(OH)_8]^{8+}$ conduisent, dans les deux cas, en présence d'un excès d'ions $CO_3^{=}$, à la formation en solution d'un type unique d'ion complexe, identique à celui qui existe à l'état solide, conformément aux équations:

$$Th^{4+} + 5\,CO_3^{=} \rightleftharpoons [Th(CO_3)_5]^{6-}, \qquad (1)$$

$$[Th_4(OH)_8]^{8+} + 20\,CO_3^{=} \rightleftharpoons 4[Th(CO_3)_5]^{6-} + 8\,OH^{-}. \qquad (2)$$

1. *Cas de l'ion neutre* Th^{4+}. — Selon une méthode analogue à celle de Lefebvre ([8]), lorsqu'on titre une solution de K_2CO_3 par $Th(NO_3)_4$ en mesurant les abaissements cryoscopiques Δt dans l'eutectique KNO_3-glace, la courbe $\Delta t = f[\text{cm}^3\ Th(NO_3)_4]$ nous renseigne sur la formule du complexe engendré. En effet, si la formation de ce dernier a lieu suivant l'équation (1), l'addition de $1\,Th^{4+}$ à un excès d'ions $CO_3^{=}$ conduit à la disparition de cinq particules de $CO_3^{=}$ et à la formation d'une particule du complexe $[Th(CO_3)_5]^{6-}$, donc à une diminution du nombre de particules de $5 - 1 = 4$.

Si le complexe formé résiste à l'action de la dilution, on est en droit d'assimiler son abaissement moléculaire à l'origine à

$$K_0 = \frac{\Delta t_0}{x}, \qquad (3)$$

où Δt_0 est déterminé par extrapolation à l'origine de la courbe précédente et x représente la teneur en $CO_3^{=}$ exprimée en ions-grammes $CO_3^{=}$ pour 100 g de solvant.

Δt étant l'abaissement obtenu après addition des ions Th^{4+} à la concentration c (exprimée en atomes-grammes de thorium dans 100 g de solvant), on devrait théoriquement trouver pour chaque valeur de c :

$$\frac{\Delta t_0 - \Delta t}{c} = K_0 \times 4.$$

Nous avons opéré sur le mélange :

$$25\ cm^3\ K_2CO_3\ 0,8\ M + 2,5\ cm^3\ HNO_3\ 0,8\ M + n\ cm^3\ Th(NO_3)_4\ 1\ M$$

[préparé dans les conditions indiquées par Faucherre ([10])] l'ensemble étant ramené à 50 cm³. L'abaissement cryoscopique est alors mesuré en présence de 10 g environ de KNO_3 R. P. Dans ces conditions, seuls interviennent, dans l'abaissement mesuré, les ions $CO_3^=$ et CO_3H^-, dont l'abaissement reste pratiquement constant lorsque leur rapport de concentration varie, et les ions complexes engendrés; par contre, les ions K^+ et NO_3^-, communs avec le solvant, n'interviennent pas [Doucet ([9])].

Les résultats expérimentaux sont :

n (cm³ $Th(NO_3)_4$ 1 M).	c (ions-g Th^{4+}/100 g de solvant).	Δt.	$\frac{\Delta t_0 - \Delta t}{c}$.
0	0	0°,94 (extrapolé : 0,92)	..
0,5	1.10^{-3}	0,82	100
1	2 »	0,74	90
1,5	3 »	0,61	103
2	4 »	0,53	97
2,5	5 »	0,44	96
3 (précipité)	6 »	0,39	–

ce qui fournit une valeur expérimentale moyenne de 97 pour $(\Delta t_0 - \Delta t)/c$.

Ayant déterminé $\Delta t_0 = 0^{\circ},92$, par extrapolation sur la courbe $\Delta t = f[\text{cm}^3\ Th(NO_3)_4]$, la relation (3) nous donne : $K_0 = 23$. Si la réaction de formation du complexe est conforme à l'équation (1), la valeur théorique $(\Delta t_0 - \Delta t)/c$ devrait être $23 \times 4 = 92$, en bon accord avec la valeur expérimentale moyenne que nous avons obtenue.

Dans le but d'apprécier la rigueur de cette méthode, nous avons calculé les valeurs de $(\Delta t_0 - \Delta t)/c$ qu'on aurait pu obtenir, si l'ion complexe formé avait été du type $[Th(CO_3)_4]^{4-}$, $[Th(CO_3)_6]^{8-}$, ou bien $[Th(CO_3)_4(OH)_2]^{6-}$ et $[Th(CO_3)_4]_2^{8-}$, avancés par Tolmachev et par Franck.

Les équations de formation de ces ions complexes hypothétiques devraient correspondre, respectivement, à des variations du nombre de particules de 3, 5, 1 et 3,5, auxquelles sont liées les constantes théoriques $(\Delta t_0 - \Delta t)/c$ de 69, 115, 23 et 80, incompatibles avec nos résultats expérimentaux.

2. *Cas de l'ion basique* $[Th_4(OH)_8]^{8+}$. — L'un de nous ([10]) a montré que l'addition de 2 équiv d'ions OH^- à 1 mol de $Th(NO_3)_4$ donnait nais-

sance à un nitrate basique soluble correspondant à un cation tétracondensé $[Th_4(OH)_8]^{8+}$. Si la constitution de l'ion thoricarbonate, formé à partir de l'ion basique, est la même que celle de l'ion formé à partir de l'ion Th^{4+} neutre, l'équation de formation devrait être du type (2).

Dans ce cas, l'addition de 1 $[Th_4(OH)_8]^{8+}$ à un excès d'ions $CO_3^{=}$, conduit à la disparition de 20 particules de $CO_3^{=}$ et à une diminution du nombre de particules de 8.

La valeur de Δt_0, extrapolée sur la courbe, est, cette fois, 0°,91, ce qui conduit à $K_0 = 22{,}75$. En conséquence, si la réaction a lieu suivant l'équation (2), les valeurs expérimentales de $(\Delta t_0 - \Delta t)/c$ devraient être voisines de la valeur théorique $22{,}75 \times 8 = 182$.

Selon un mode opératoire identique au précédent, nous avons trouvé expérimentalement : 186.

Cette valeur expérimentale est satisfaisante si on la compare, comme plus haut, à celles qu'on aurait pu obtenir dans le cas de la formation des complexes hypothétiques du type : $[Th(CO_3)_4]^{4-}$, $[Th(CO_3)_6]^{8-}$, $[Th(CO_3)_4(OH)_2]^{6-}$ et $[Th(CO_3)_4]_2^{8-}$. La variation du nombre de particules et les valeurs de $(\Delta t_0 - \Delta t)/c$ correspondantes seraient respectivement, dans ces quatre hypothèses : 4 et 91, 12 et 273, 12 et 273, 6 et 136, valeurs fort éloignées de nos résultats expérimentaux.

Il apparaît donc que la constitution de l'ion thoricarbonate en solution est du type $[Th(CO_3)_5]^{6-}$, quelle que soit la nature de l'ion, neutre ou basique, dont il est issu.

Nous montrerons, dans un mémoire ultérieur, que la structure de cet ion complexe peut être confirmée par potentiométrie.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(1) YU. M. TOLMACHEV, *Bull. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 320, 1944, p. 4.
(2) B. FRANCK, *Ann. Univ. Maria Curia* (Pologne), 11, 1956, p. 47.
(3) P. T. CLÈVE, *Bull. Soc. Chim.*, 21, 1874, p. 115.
(4) L. LORTIE, *Ann. Chim.*, 14, 1930, p. 408.
(5) A. ROSENHEIM, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 35, 1902, p. 435.
(6) I. I. CHERMYAEV et V. A. GOLOVNYA, *Zh. neorg. Khim.*, 3, 1958, p. 12.
(7) I. I. CHERMYAEV et V. A. GOLOVNYA, *Zh. neorg. Khim.*, 6, 1961, p. 2.
(8) J. LEFEBVRE, *J. Chim. phys.*, 1957, p. 601.
(9) Y. DOUCET, *Techniques modernes et applications de la Cryométrie*, Dunod, Paris, 1959.
(10) J. FAUCHERRE, *Bull. Soc. Chim.*, 21, 1954, p. 253.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Reims.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de l'acide benzylidène-cyanacétique avec l'acide phénylpyruvique.* Note (*) de M. **Paul Cordier** et Mlle **Marianne Meszaros** présentée par M. Marcel Delépine.,

L'acide benzalcyanacétique se condense avec l'acide phénylpyruvique en milieu alcalin pour donner un dérivé pipéridinique facilement décarboxylé et deshydraté, conduisant par hydrolyse à l'acide α-céto β, γ-diphényladipique.

A la suite de l'étude de la condensation de l'acide benzylidène-cyanacétique avec la cyclohexanone ([1]) nous avons examiné le comportement d'un acide α-cétonique d'activité particulièrement réactionnelle, l'acide phénylpyruvique, vis-à-vis de ce même composé éthylénique.

1. Nous avons constaté que l'acide phénylpyruvique sous forme de sel de potassium se condensait équimoléculairement avec le benzalcyanacétate de potassium en milieu alcalin (concentration en potasse libre : environ 4 %) à la température du laboratoire; au bout de 24 h de contact on isole par précipitation par l'acide chlorhydrique dilué et traitement du produit par l'éther un composé azoté cristallisé insoluble dans ce solvant.

L'étude analytique de ce composé, d'autre part l'impossibilité d'obtention de dérivés du groupement carbonyle et l'absence dans le spectre infrarouge de bande correspondant à la fonction cyanée, nous ont amenés à considérer que, comme dans le cas de la condensation avec la cyclohexanone, le produit initialement formé, résultant de l'addition nucléophile de l'acide α-cétonique sur la double liaison activée de l'acide benzalcyanacétique subissait, après transformation du groupement cyané en groupement amidé, une cyclisation avec production d'un dérivé azoté hétérocyclique. Le mécanisme de la réaction peut être schématisé ainsi

$$C_6H_5-CH_2-CO-CO_2H + C_6H_5-CH=C(CO_2H)-CN$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH\begin{cases} CO_2H \\ CN \end{cases} \\ \quad\;\, | \\ C_6H_5-CH-CO-CO_2H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH\begin{cases} CO_2H \\ CONH_2 \end{cases} \\ \quad\;\, | \\ C_6H_5-CH-CO-CO_2H \end{array} \rightarrow$$

(I) (II)

(III) : cycle pipéridinique — $\overset{(3)}{C}H-CO_2H$; $C_6H_5-H\overset{(4)}{C}$; $\overset{(2)}{CO}$; $C_6H_5-H\overset{(5)}{C}$; $\overset{(1)}{NH}$; $\overset{(6)}{C}(OH)-CO_2H$

L'acide nitrile δ cétonique (I) se transforme en composé amidé (II), cyclisé en dérivé (III), diphényl-4.5 hydroxy-6 dicarboxy-3.6 pipéridone-2.

Ce diacide (III) est assez instable, il commence à se décarboxyler lentement déjà au dessus de 40°, il retient de l'eau de cristallisation; il est difficile d'obtenir un produit anhydre pur; la détermination du poids moléculaire par acidimétrie a donné des nombres variables car le passage à l'étuve provoque en même temps qu'une déshydratation un début de décarboxy-

lation, ce qui diminue l'acidité du produit et augmente par suite les valeurs du poids moléculaire; l'analyse centésimale a donné également des résultats inconstants.

En solution bicarbonatée le composé ne réduit pas à froid une solution de permanganate de potassium.

Chauffé progressivement sur le bloc Maquenne il se décarboxyle nettement à partir de 135-140°, très rapidement à 160° et laisse un résidu liquide qui se resolidifie et fond avec décomposition vers 240°.

Le spectre infrarouge montre une bande entre 1730 et 1740 cm^{-1} correspondant aux fonctions acides, une bande de 1640 à 1660 cm^{-1} correspondant au groupement lactamique —CO—NH, les bandes caractéristiques du groupement —NH de 3 050 à 3 300 cm^{-1}.

2. Maintenu à l'étuve à 130° jusqu'à poids constant pendant 4 h, le composé (III) se décarboxyle et perd 1 mol d'eau intramoléculaire pour donner le monoacide (IV) purifié par cristallisation dans l'éthanol dilué (aiguilles) $F_{déc}$ 245°. Nous n'avons pu obtenir de dérivés du carbonyle cétonique (semicarbazone, oxime), ce qui est en accord avec la formule IV; en solution alcoolique le corps donne une coloration rouge foncé avec le chlorure ferrique; le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques du groupement —NH, du carbonyle carboxylique et du groupement lactamique. En solution bicarbonatée le monoacide (IV) réduit le permanganate de potassium.

L'analyse centésimale est en accord avec la structure supposée (IV) d'une diphényl-4.5 carboxy-6 céto-2 tétrahydropyridine

C_6H_5 (4) (3) O (2)

NH(1)

C_6H_5 (5) (6)

CO_2H

(IV)

Théorie pour $C_{18}H_{15}O_3N$, calculé %, C 73,7; H 5,15; N 4,78; trouvé %, C 73,8; H 5,2; N 4,7; poids moléculaire déterminé par acidimétrie : 293,4; théorie : 293.

3. L'hydrolyse en milieu acétique par l'acide chlorhydrique du diacide (III) ou du monoacide (IV) conduit à l'acide α-céto β, γ-diphényladipique (diphényl-3.4 céto-2 hexane dioïque-1.6 (V) F 200° :

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH—CH_2—CO_2H \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5—CH—CO—CO_2H \end{array}$$

(V)

Analyse : théorie pour $C_{18}H_{16}O_5$, calculé %, C 69,22; H 5,16; trouvé %, C 69; H 5,1; P. M. (acidimétrie) : 318; théorie : 312.

Ce composé donne lentement en solution hydroalcoolique une coloration verdâtre avec le chlorure ferrique. Semicarbazone F 234°, oxime F 186°.

4. L'oxydation par le peroxyde d'hydrogène donne selon les modalités (solutions bicarbonatées ou sodiques) l'un ou l'autre des deux diastéréoisomères des acides α, β-diphénylglutariques connus (2) (VI)

	Milieu.	
$C_6H_5-CH-CH_2-CO_2H$	CO_3KH	(F 230-232°)
$C_6H_5-CH-CO_2H$ (VI)	NaOH	(F 205-207°)

(*) Séance du 22 octobre 1962.
(1) P. Cordier et Mlle Marianne Meszaros, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1125.
(2) Avrey, Mc Dole et Maclay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2838.

(Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, Strasbourg.)

PÉTROGRAPHIE. — *Problèmes de granitisation dans la partie occidentale du massif ancien du Haut Atlas.* Note (*) de M. **Jean-Paul Schaer**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La granitisation qui affecte les séries cristallines de la partie occidentale du Haut Atlas s'est développée à partir de roches variées où l'on reconnaît d'anciennes laves et tufs du Précambrien III. Cette transformation s'est faite sur place, dans un milieu statique, sans développement de métamorphisme régional, alors qu'à l'Ouest du n-Fiss une sorte de métamorphisme de contact apparaît nettement.

Les travaux de pionniers de MM. L. Moret, L. Neltner, J. Dresch, entrepris dans la chaîne du Haut Atlas, ont abouti notamment à la description et à la localisation des complexes granitiques. Les études plus récentes ont cherché à préciser le mode de formation et l'histoire de la mise en place de ces roches. Dans la partie ouest de la chaîne, Mme G. et M. H. Termier (1) ont montré que le massif granitique du Tichka devait beaucoup à des phénomènes de transformation. Dans la partie centrale, au promontoire de l'Ouzellarh, M. L. Proust (2) suggère que les granodiorites du Précambrien II, qui en forment la plus grande partie, proviennent de l'homogénisation totale d'une masse d'agmatite née, au cours du Précambrien II, de l'injection par une roche acide granulitique d'une série basique plus ancienne.

Des observations récentes ont montré que dans les granites situés le long du cours moyen du n-Fiss (Tagadirt-n-Bour, Tkent), la granitisation, ou pour être plus précis la transformation sur place de roches anciennes non granitiques en roches de texture grenue, de composition granitique ou voisine pouvant aller jusqu'aux diorites, est fréquente et affecte des séries plus jeunes que le Précambrien II (3). En de nombreux endroits des pentes sud-est des jbels Tirardine et Takoucht, on voit que des conglomérats volcaniques, des tufs et des laves de composition rhyolitique ou andésitique, appartenant vraisemblablement au Précambrien III, sont plus ou moins transformés en granite. Dans la haute vallée de Tkent (Hasif Imigdal), on peut également observer et suivre la transformation graduelle de complexes volcaniques du Précambrien III et voir se développer du granite, surtout dans les tufs, alors que les laves, les rhyolites tout particulièrement, se montrent plus rebelles à la granitisation. Dans les granites qui forment le substratum de ce complexe éruptif du Précambrien III, les filons andésitiques et rhyolitiques qui ont servi de cheminées, sont souvent atteints par la granitisation, alors que le granite montre par ses nombreuses enclaves qu'il est lui-même déjà un produit de transformation (2).

A l'Est du n-Fiss, au-dessus du Précambrien III très épais, les roches n'ont en général pas subi de métamorphisme marqué et, comme presque partout au Maroc dans les séries les plus anciennes du Primaire, seul un léger développement de la séricite, de la chlorite, parfois de l'épidote,

accompagne un bourgeonnement marqué du quartz qui conduit, dans les séries les plus riches en silice, à la formation de quartzites parfois très massifs. A l'Ouest du n-Fiss, au-dessus du granite et du Précambrien III peu épais (généralement moins de 200 m), les calcaires vraisemblablement cambriens du jbel Takoucht et du jbel Tirardine montrent un beau développement de wollastonite, de talc, de diopside, alors que dans la série argilo-détritique sus-jacente, dont la majeure partie doit être également cambrienne, se développe un métamorphisme sélectif avec de la staurotide, des grenats, de la cordiérite, des amphiboles, des biotites verte et brune, métamorphisme qui n'affecte que quelques bancs d'une formation épaisse de plus de 1000 m. Ce métamorphisme semble plus fréquent et plus marqué à la base de la série, relativement près du granite, mais des lits à grenats et biotite situés près du sommet montrent que la composition originelle de la roche, sa porosité, ont également pu être des facteurs déterminants dans le développement des nouveaux minéraux. En certains endroits, ceux-ci (biotite et amphibole), soulignent de minces niveaux stratigraphiques (peut-être des apports de tufs?), alors que la même association s'est également développée de part et d'autre de diaclases à peine marquées. Ce métamorphisme, situé au front d'une granitisation, rappelle par ses caractères le métamorphisme de contact ([4]), mais il est lié à du granite qui ne se montre nullement intrusif. En effet, aussi bien lorsque les filons du Précambrien III sont recoupés par le granite encaissant que lorsque le matériel volcanique est transformé, on ne constate pas d'injection mais plutôt un remplacement qui ne semble accompagné d'aucun changement de volume.

Dans les assises volcaniques du Précambrien III, la transformation en granite se fait insensiblement, sans contact franc et sans qu'apparaissent ni voies d'apport ni concentrations qui permettraient de suivre ou de localiser l'arrivée ou le départ de certains éléments. Quelques phénocristaux de plagioclases des laves semblent subsister dans le granite, alors qu'à leur pâte vitreuse ou microcristalline se substitue une cristallisation grenue de quartz, feldspath, biotite. Dans le bilan chimique lors de la transformation d'andésites en granodiorites ou en granite, il semble que la cristallisation nouvelle de quartz, toujours très précoce à se manifester, et parfois de feldspaths potassiques, implique au moins un apport de silice et de potasse; mais rien ne conduit pour le moment à faire venir ces éléments d'une source lointaine plutôt que des environs mêmes de la roche transformée. A ce sujet on remarquera qu'il y a une absence presque complète de pegmatites dans toutes ces formations, y compris le granite.

Cette granitisation, que nous ne pouvons pas nommer migmatisation parce qu'il n'y a pas de roches de mélange où se reconnaîtraient une trame ancienne et une phase granitique nouvelle, a transformé des complexes étendus du Précambrien III. On peut penser qu'elle prit naissance dans les granites anciens du Précambrien qui furent régénérés ([5]) et devinrent

suffisamment actifs pour digérer partiellement les filons qui y étaient encaissés, et surtout pour transformer une partie des laves et des tufs qui les recouvraient et produire localement des minéraux de métamorphisme.

Dans ces ensembles où des granites et des granitisations ont été rencontrées, la tectonique postérieure au Précambrien III n'a été en général que peu active, en dehors d'accidents locaux et de failles parfois complexes ([6]). Souvent les assises sédimentaires les plus anciennes et les laves sont dans des positions sub-horizontales ou simplement basculées, alors que les filons nourriciers des laves du Précambrien III sont encore subverticaux et ont gardé sur de grandes distances le même alignement.

Tandis que dans les régions classiques de migmatites ([7]) l'évolution de formations variées vers des roches qui prennent de plus en plus un caractère granitique se fait dans un milieu tectoniquement mobile et actif, recouvert par une zone gneissique importante, fortement tectonisée, et atteinte par le métamorphisme régional, dans le Massif ancien du Haut Atlas au contraire les granitisations de Tagadirt-n-Bour et de Tkent ont pris naissance dans un milieu tectoniquement calme, sans métamorphisme régional important. Il semble qu'il n'y eut transformation en granite que là où les roches demandaient des échanges chimiques limités, qui pouvaient s'effectuer dans un milieu pas trop étanche. Ces actions, qui ont été accompagnées d'une sorte de métamorphisme de contact qui s'est développé localement près du front de granitisation, se sont probablement produites à plusieurs milliers de mètres de profondeur sous une couverture de sédiments primaires

(*) Séance du 15 octobre 1962.

([1]) *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1945, p. 65-66.

([2]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1022, et *Thèse de Doctorat*, Montpellier, 1961.

([3]) J.-P. Schaer, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2952.

([4]) Des faits analogues ont été décrits récemment en Basse Marche par P. M. Anthonioz, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3379.

([5]) Ce schéma d'évolution présente quelque analogie avec certaines hypothèses avancées par Mme G. et M. H. Termier à propos du massif du Tichka : *Pétrogenèse*, Masson, Paris, 1956, p. 459-466.

([6]) F. Proust, *C. R. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 9-11.

([7]) C. E. Wegmann, *Geol. Rdsch.*, 26, 1930, p. 305-350.

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

AÉRONOMIE. — *Effet de l'explosion thermonucléaire à très haute altitude du 9 juillet 1962 sur la résonance de la cavité terre-ionosphère. Résultats expérimentaux.* Note (*) de MM. **Roger Gendrin** et **Robert Stefant**, présentée par M. Jean Coulomb.

Depuis les premières analyses, effectuées sur sonagramme, des résonances de la cavité terre-ionosphère (¹), nous avons modifié les moyens d'analyse de façon à obtenir avec précision le spectre d'énergie. Appliquée aux enregistrements du 9 juillet 1962, cette méthode a permis la mise en évidence d'un abaissement brutal des fréquences de résonance après l'explosion thermonucléaire américaine.

Nouvelle méthode de dépouillement. — Le noircissement des sonagrammes obtenus dans nos travaux antérieurs étant produit par une tension alternative de haute fréquence proportionnelle à l'intensité du signal à analyser, il a suffi de détecter cette fréquence et d'envoyer la tension continue ainsi produite sur un ensemble galvanomètre-suiveur de spot. L'excursion en fréquence est obtenue par le déplacement normal du stylet du sonographe.

Des marques de fréquence permettent un étalonnage précis à $\pm$ 0,2 Hz dans toute la gamme de fréquence étudiée. Toutefois, l'intensité des pics décroissant pour les modes élevés, le pointage des maximums est plus difficile lorsque la fréquence croît; c'est ainsi que des écarts de $\pm$ 0,4 Hz sont observés autour de la fréquence moyenne (26,5) de l'harmonique $n = 4$.

Un exemple des spectres ainsi obtenus est donné dans la figure 1. On y observe les quatre premières résonances seulement, la bande passante du fluxmètre étant pour l'instant limitée à 30 Hz.

Abaissement des fréquences de résonance après l'explosion. — Les enregistrements de la journée du 9 juillet 1962 ont été dépouillés toutes les heures de 1 h à 9 h T. U. et de 11 h à 17 h. Des dépouillements supplémentaires ont été effectués entre 9 et 11 h. L'explosion a vraisemblablement eu lieu à 9 h 0 m 8,8 s $\pm$ 0,2 s (²).

Les fréquences des maximums des différentes résonances sont portées en fonction de l'heure sur la figure 2. On y observe un abaissement marqué des dites fréquences, abaissement supérieur à l'imprécision des mesures. Cet abaissement est cependant du même ordre de grandeur que la variation journalière récemment signalée par certains auteurs (³). Mais alors que les résultats que ceux-ci indiquent ne montrent aucune corrélation entre les variations des fréquences des différents modes, nous avons trouvé un abaissement simultané des quatre fréquences de résonance.

Il y a de fortes raisons de penser que l'augmentation d'ionisation produite dans les basses couches de l'ionosphère par l'explosion, augmentation qui entraîne une diminution des fréquences de résonance ([4]), a été quasi instantanée (délai inférieur à 5 mn). C'est ce qui ressort de l'étude sur la

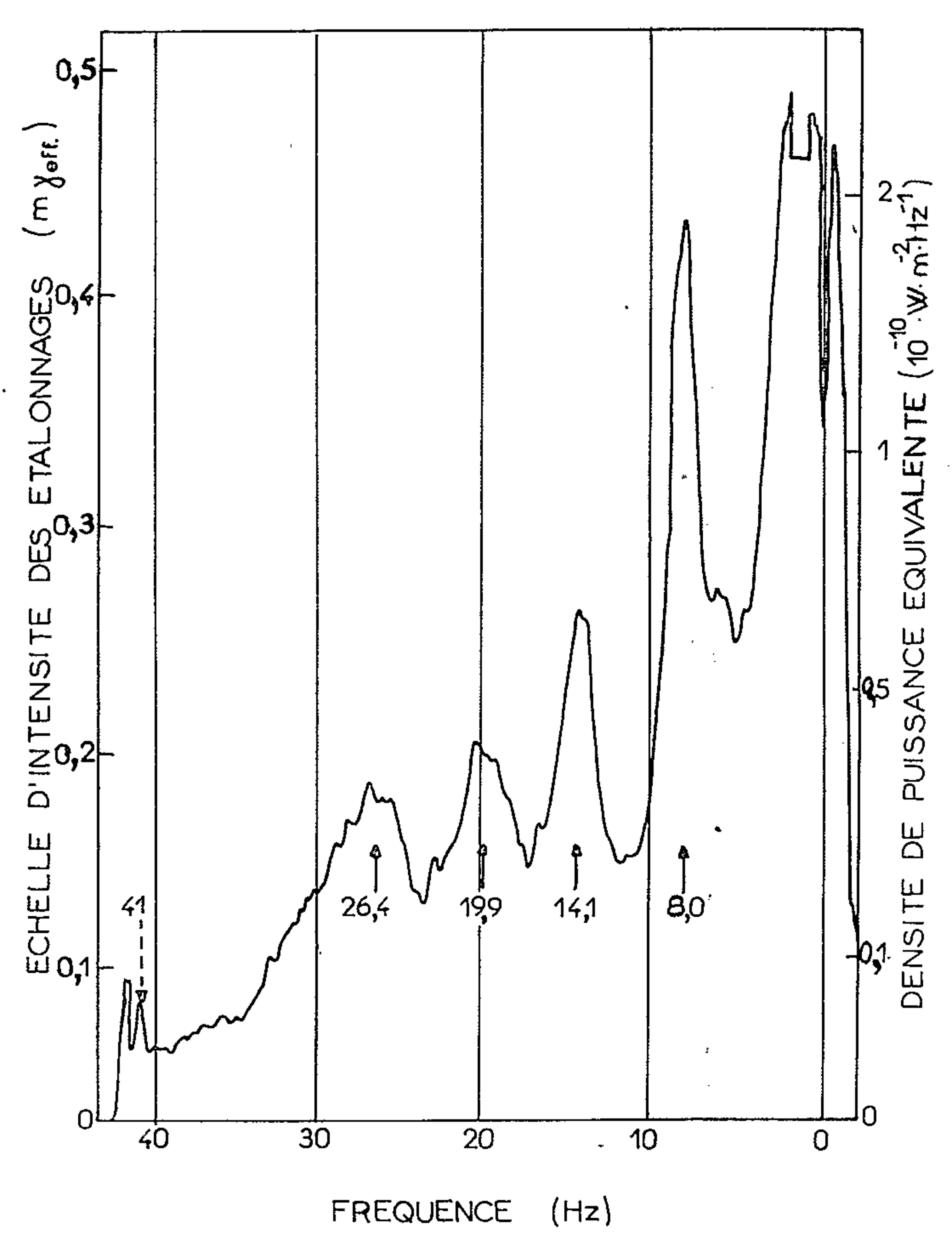


Fig. 1. — Exemple de spectre obtenu.

L'échelle de fréquence est obtenue par étalonnage du sonagraphe. Un champ magnétique alternatif artificiel à 41 Hz sert de vérification. Les étalonnages en intensité (échelle de gauche) sont effectués par des signaux magnétiques artificiels d'intensité connue. Le manque de linéarité dans le bas de l'échelle est dû au seuil du dispositif de détection. L'échelle de droite est obtenue en se rappelant qu'un champ magnétique de 1 mγ (eff.) correspond, pour une onde plane électromagnétique, à un flux de puissance de $2,4.10^{-10}$ W/m², et que la largeur de bande équivalente du sonagraphe tel que nous l'employons, est de 0,25 Hz.

variation des trajets de phase des ondes de très basse fréquence (10 à 20 kHz) émises par les émetteurs myriamétriques stabilisés par étalons atomiques. Cette propagation intéresse elle aussi les basses couches de l'ionosphère et les effets observés s'interprètent par l'abaissement brutal de ces couches après l'explosion ([5]).

C'est pourquoi nous avons représenté les résultats expérimentaux par un abaissement instantané des fréquences de résonance dont les valeurs sont données dans le tableau I.

Une tentative d'interprétation est donnée par ailleurs [(4), (5)].

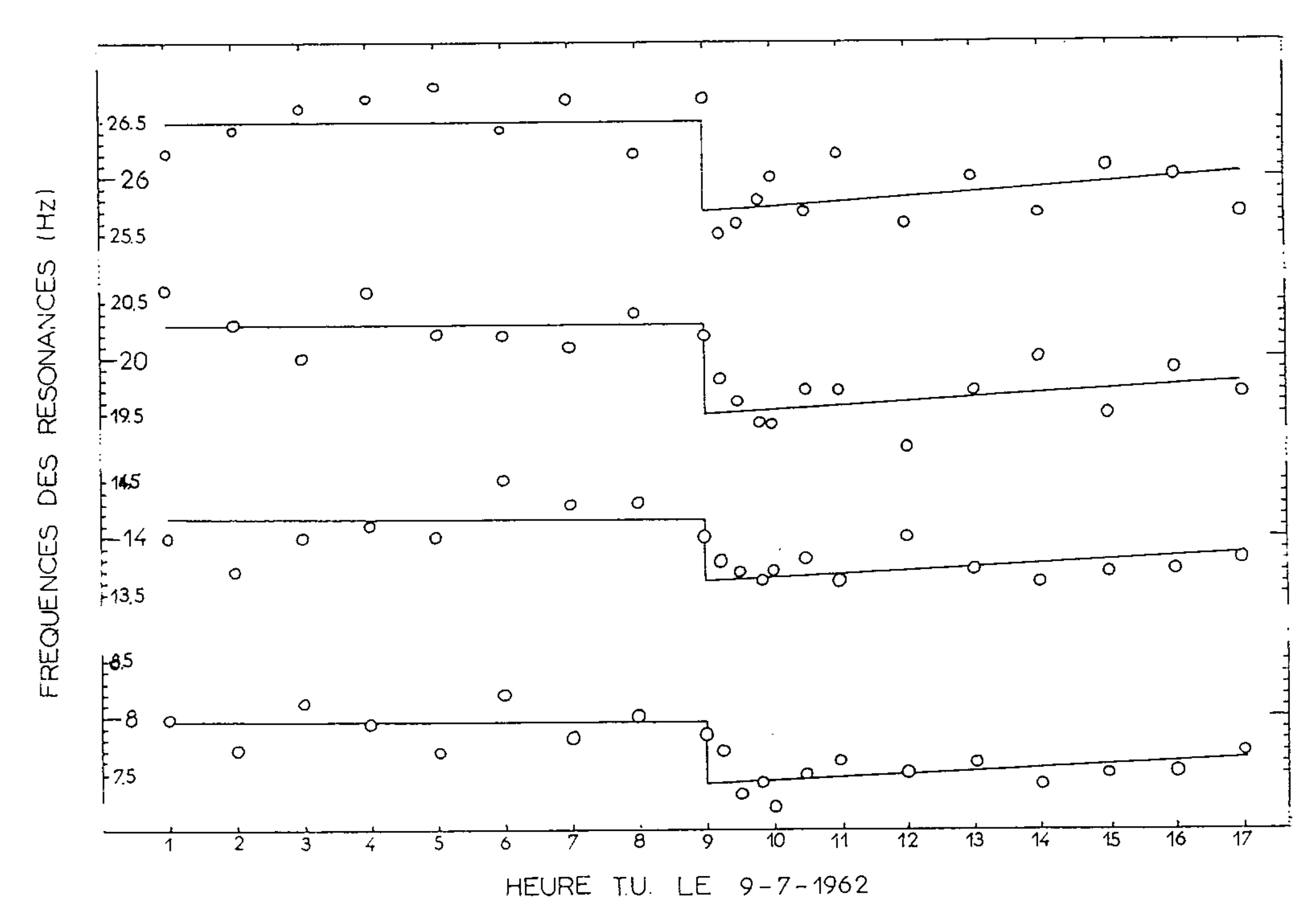


Fig. 2. — Fréquences de résonance des quatre modes avant et après l'explosion.

TABLEAU I.

Valeurs en hertz des fréquences de résonance avant et après l'explosion.

	Mode n.			
	1.	2.	3.	4.
Fréquence avant l'explosion........	7,95	14,15	20,3	26,5
Fréquence après l'explosion........	7,4	13,6	19,4	25,6

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(1) R. Gendrin et R. Stefant, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1852.

(2) J. Roquet, R. Schlich et E. Selzer, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 549.

(3) M. Balser et C. A. Wagner, *J. Geoph. Res.*, 67, 1962, p. 4081.

(4) R. Gendrin et R. Stefant, *Comptes rendus*, 255, 1962, (à paraître.)

(5) *Voir* par exemple : B. Decaux, A. Gabry et M. Reyssat, *Comptes rendus* (à paraître).

(6) Ce travail a été effectué dans le cadre du Groupe de Recherches ionosphériques (C. N. E. T., C. N. R. S., I. P. G.).

(*Service d'Aéronomie du C. N. R. S., Fort de Verrières-le-Buisson, Seine-et-Oise* et *Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Nouvelle étude anthropologique des « Négroïdes de Grimaldi ».* Note (*) de M. **Pierre Legoux**, présentée par M. Jean Piveteau.

En 1901 furent découverts aux Baoussé-Roussé (Italie) deux squelettes sur lesquels Verneau se fonda (1) pour constituer la « Race Négroïde de Grimaldi ». Il releva 19 aspects particuliers pour en établir les caractéristiques : de 1 à 3, ils concernent des rapports de taille; de 4 à 14, ils s'appliquent à la région crânio-faciale; de 15 à 19, ils spécifient l'anthropologie du squelette.

Or, on est obligé de constater, d'après l'examen des publications et des pièces originales du Musée de Monaco (2) :

1° que ces pièces ont subi diverses transformations qui en ont dénaturé la disposition originelle;

2° que Verneau en a publié une reconstitution effectuée sur un moulage et non pas sur les pièces osseuses. Des dessins prétendent restituer l'état des pièces « telles qu'elles seraient sans la compression » (3). Les planches ne correspondent pas, soit au texte, soit à la disposition réelle des vestiges mêmes (renversement de la tête de la vieille femme);

3° que les cas de « survivance » signalés par Verneau appellent les plus expresses réserves.

La caractéristique raciale la plus frappante, n° 11, est « le prognathisme énorme des mâchoires » (4).

Crâne de la vieille femme. — Il s'agit d'une édentée bilatérale ancienne des molaires mandibulaires. Cette perte des molaires provoque habituellement un prognathisme fonctionnel (5).

Crâne de l'adolescent. — Il présente un véritable chaos dentaire. Verneau écrit : « les 3e molaires n'étaient pas sorties de leurs alvéoles (...) M. Boule les a fort habilement tirées de leurs loges » (6). Or, 3 seulement sur 4 ont subi ce sort. Quelques aspects invraisemblables peuvent être relevés; signalons simplement : *a.* la |6, *usée*, nettement moins haute que la |7, *non usée* (*fig.* 1); *b.* la V| extraite et remplacée par une 5| dont l'orientation ne s'explique pas (*fig.* 2); *c.* d'inhabituels diastèmes entre |45 et pas ailleurs (*fig.* 1); *d.* la |3 est lingualée par rapport à la |3, alors que les 21| sont vestibulées. Que penser d'un sujet prognathe d'un côté et endognathe de l'autre ? En conséquence, les caractéristiques 12 et 13 (voûte palatine et mandibule) deviennent suspectes.

Verneau prétend prouver la caractéristique 14 (volume des dents) par des comparaisons. Or, les maxillaires inférieur et supérieur des Australiens n'appartiennent pas au même individu et la denture d'un « Français moyen » est présentée sans justification du choix. Pour les caractéristiques 4



Fig. 1. — Adolescent de Grimaldi (cliché Loïc Jahan).

Il faut noter les diastèmes très importants et incompréhensibles qui existent entre les deux prémolaires, la canine et la première molaire permanentes inférieures. Aucun rapport occlusal ne paraît devoir exister.

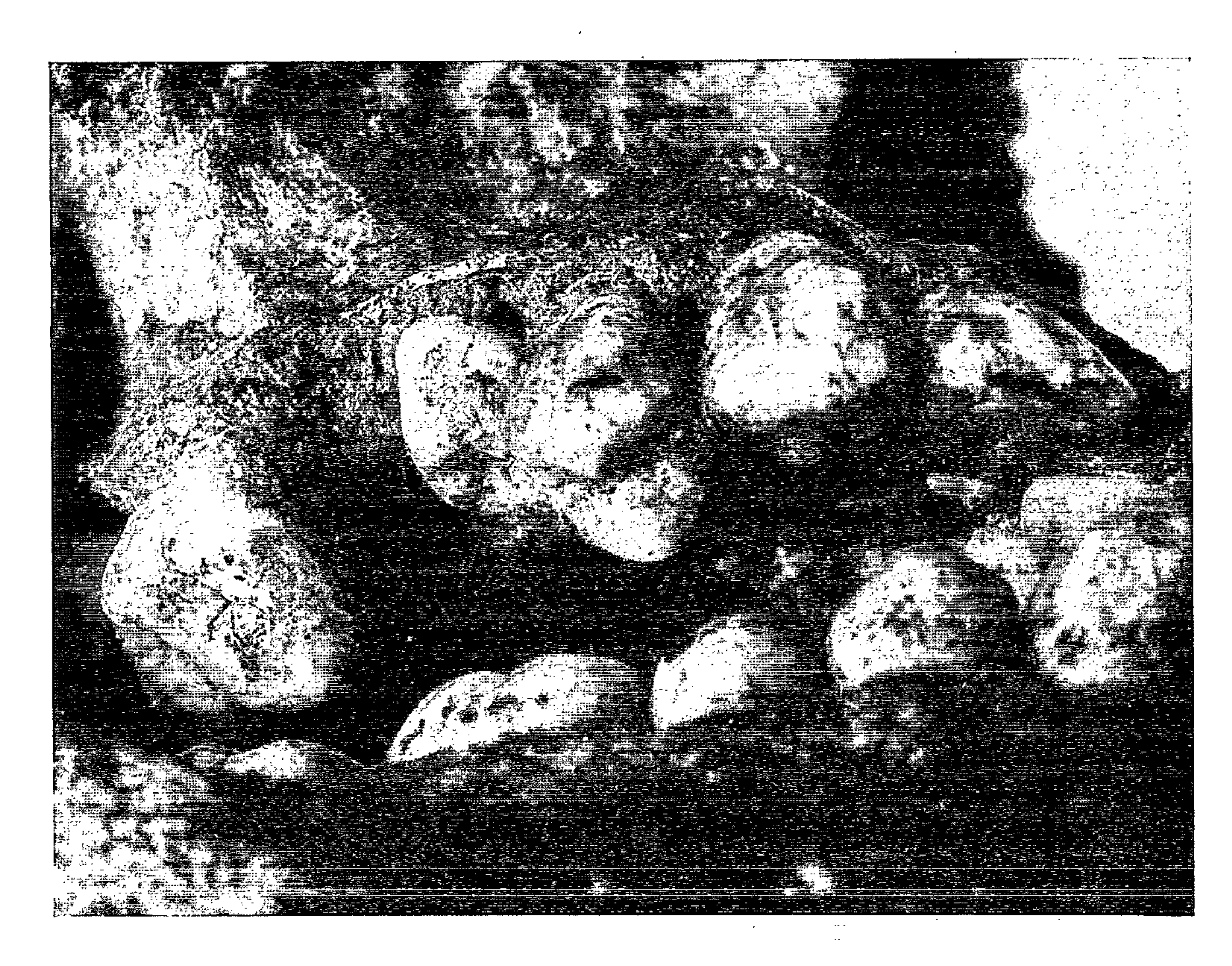


Fig. 2. — Adolescent de Grimaldi (cliché Loïc Jahan).

La position occupée par la $\underline{5|}$ montre d'une façon particulière l'invraisemblable légèreté avec laquelle cette dent, qui était incluse, a été « placée » sur l'arcade. On peut voir en outre que la $\underline{6|}$ serait en antagonisme avec la $\overline{7|}$. Il n'y a donc pas de rapports occlusaux explicables même si l'on suppose une déformation pathologique dont l'hypothèse n'est pas soutenable.

à 10, on peut noter que : l'arcade supérieure a été élargie sans qu'aucune mesure expliquant cette transformation ne soit fournie; les dents n'étant pas en occlusion, les maxillaires supérieurs, et partant tous les os de la face, ne sont pas à leurs places réelles (les condyles mandibulaires ne sont pas dans les cavités glénoïdes); l'allongement de l'arc mandibulaire est disproportionné par rapport à la base du crâne). Les caractéristiques 4 à 14 paraissent donc sans fondement scientifique.

Les caractères 1 à 3 traitent de la taille des individus et des proportions de leurs os longs. Ceux-ci ne sont pas figurés sur les planches dans leur état réel. Leurs proportions respectives reposent donc sur des appréciations aléatoires. Quant à la taille « moyenne » des Français, on sait combien les opinions ont varié à cet égard (7).

Survivances invoquées. — Le crâne de Conguel, dont le remontage est douteux et qui n'a pas de mandibule, a une mesure de courbe frontale « identique à 1 mm près » (8) à celle de la vieille femme, mais les deux courbes ont-elles la même flèche ? Quant aux crânes de Toul-Bras, de Chamblandes, de Néolithiques italiens et de ceux de quelques cimetières plus récents, Verneau lui-même n'y reconnaît « qu'une partie des caractéristiques typiques de la race de Grimaldi » (9). Il signale enfin la rencontre fortuite de deux hommes des Alpes Grées dont le « prognathisme considérable de toute la face » (10) n'a pas été mesuré et d'un autre Italien qui devait un aspect « nigritique » à des lèvres très volumineuses.

En résumé, on a le regret de constater que les vestiges osseux des Baoussé-Roussé ne peuvent attester l'existence d'une « race de Grimaldi » dont les témoignages scientifiques, s'ils existent, devraient être recherchés ailleurs.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(1) DE VILLENEUVE, M. BOULE, R. VERNEAU et E. CARTAILHAC, *Les Grottes de Grimaldi-Monaco*, 1906-1912, p. 126.

(2) P. LEGOUX, *Détermination de l'âge dentaire de fossiles de la lignée humaine* (*Thèse d'Université*) en parution (R. F. O. S.), Maloine, Paris, 1962.

(3) DE VILLENEUVE, etc., *ibid.*, p. 138.

(4) *Ibid.*, p. 157.

(5) J. DE AROSTEGUI, *Prognathismo mandibular de defensa. Re. Portu. Stom. e Cirrur. Max. Facial*, nos 1-2, 1961, p. 38, 43.

(6) DE VILLENEUVE, etc., *ibid.*, p. 135.

(7) G. BILLY, *L'Anthropologie*, 64, 1960, p. 447-459; M. C. CHAMLA, P. MARQUER et J. VACHER, *L'Anthropologie*, 63, 1959, p. 37-61 et 269-294; J. SUTTER, R. IZAC et T. N. TOAN, *Population*, no 3, 1958, p. 376, 406.

(8) DE VILLENEUVE, etc., *ibid.*, p. 163.

(9) *Ibid.*, p. 166.

(10) *Ibid.*, p. 183.

HISTOCHIMIE VÉGÉTALE. — *L'organogenèse au cours de l'embryogenèse chez l'*Alyssum maritimum *Lamk*. Note (*) de M. **Pierre Rondet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude de la répartition histochimique des acides ribonucléiques au cours de l'embryogenèse chez l'*Alyssum maritimum* Lamk. généralise les résultats précédemment obtenus chez *Lens culinaris* L. (1) et *Myosurus minimus* L. (2) : absence d'initiales embryonnaires et mise en place de territoires organogènes.

1. Le zygote (*fig.* 1) est fortement réactif au test de Brachet. Dès les premières divisions, le proembryon sphérique (*fig.* 2) se colore uniformément par la pyronine, tandis que le suspenseur *s* apparaît plus faiblement coloré, d'une part à cause de la vacuolisation des cellules, d'autre part à cause de la diminution de basophilie du cytoplasme lui-même. L'embryon est entouré d'albumen cœnocytique *al* qui, par sa coloration vive, dénote une teneur élevée en acides ribonucléiques (RNA).

2. Les nouvelles divisions cellulaires conduisent à la formation d'un jeune embryon sphérique (*fig.* 3). La répartition des RNA apparaît très *homogène*. Cependant, sur un embryon de plus grand diamètre (*fig.* 4) on peut déjà déceler l'amorce d'une différenciation organogène. Au *pôle apical pa* les cellules axiales ont une teneur plus faible en RNA. Leurs noyaux et leurs nucléoles sont également de tailles plus réduites. De même, au *pôle basal*, se discerne une zone plus claire *pb* en contact avec le suspenseur.

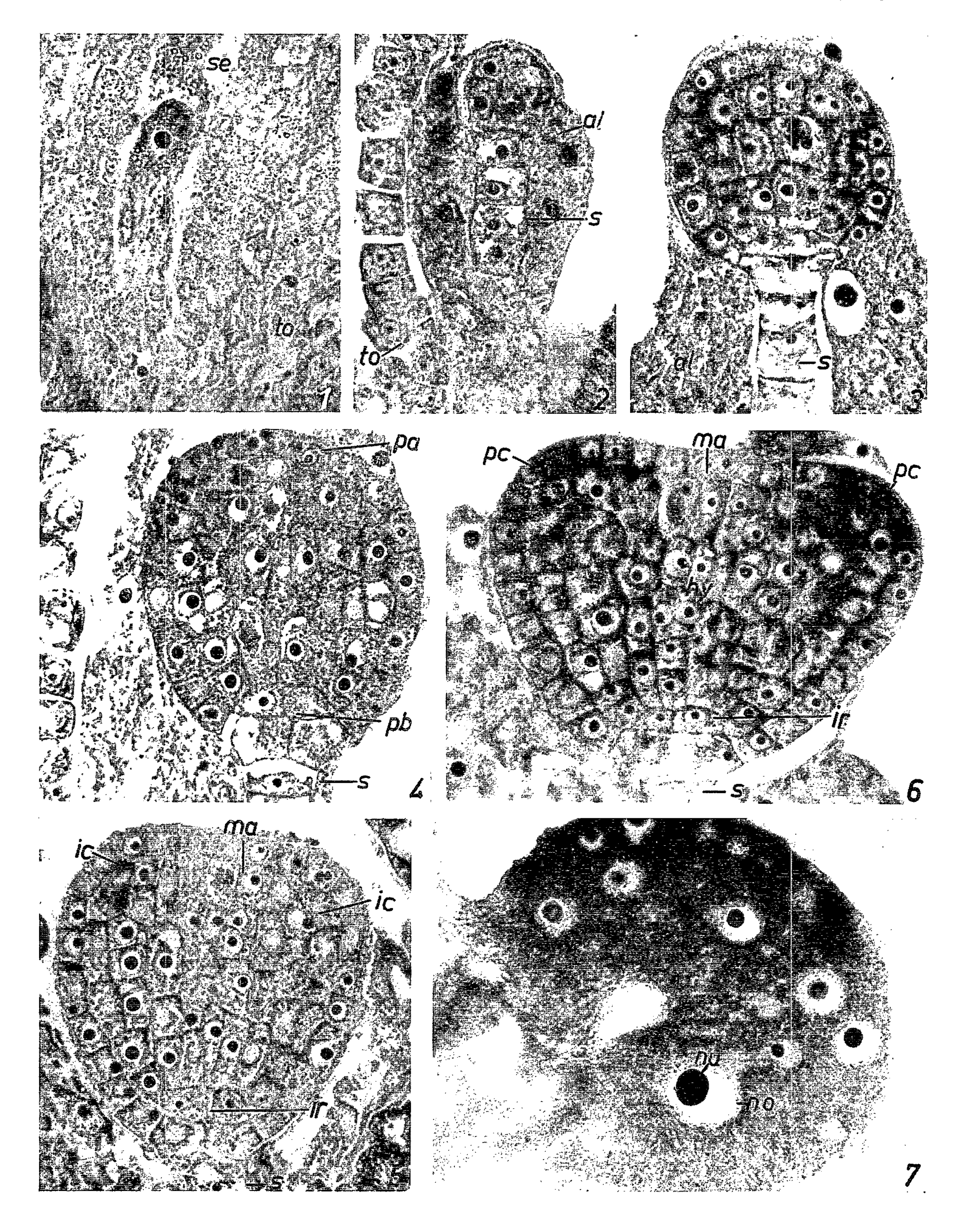
3. La différenciation organogène précédemment esquissée s'accentue dès le début de *l'acquisition de la symétrie bilatérale*. L'embryon de la figure 5 montre alors :

a. une zone apicale axiale à noyaux et nucléoles petits, caractérisée par une faible colorabilité du cytoplasme au test de Brachet. C'est le futur *méristème apical ma*. De chaque côté de ce dernier se trouve une région plus fortement basophile constituant un *initium cotylédonaire ic*, plus

Explications des figures.

Embryons d'*Alyssum maritimum* Lamk.
Sections longitudinales axiales (épaisseur : 5 μ).
(Alcool formol acétique, test de Brachet.)

Fig. 1. — Proembryon unicellulaire riche en RNA.
Fig. 2. — Proembryon sphérique uniformément basophile.
Fig. 3. — Jeune embryon sphérique : répartition homogène des RNA.
Fig. 4. — Embryon peu avant le passage à la symétrie bilatérale. Teneur en RNA plus faible aux deux pôles.
Fig. 5. — Acquisition de la symétrie bilatérale et individualisation des futurs territoires organogènes.
Fig. 6. — Embryon plus avancé. Coloration vive des territoires actifs, faible des futurs territoires organogènes.
Fig. 7. — Albumen formant une masse globuleuse.


se
to
1
al
s
to
2
al
s
3
pa
pb
s
4
pc
ma
pc
hy
ir
s
6
ic
ma
ic
ir
s
5
nu
no
7

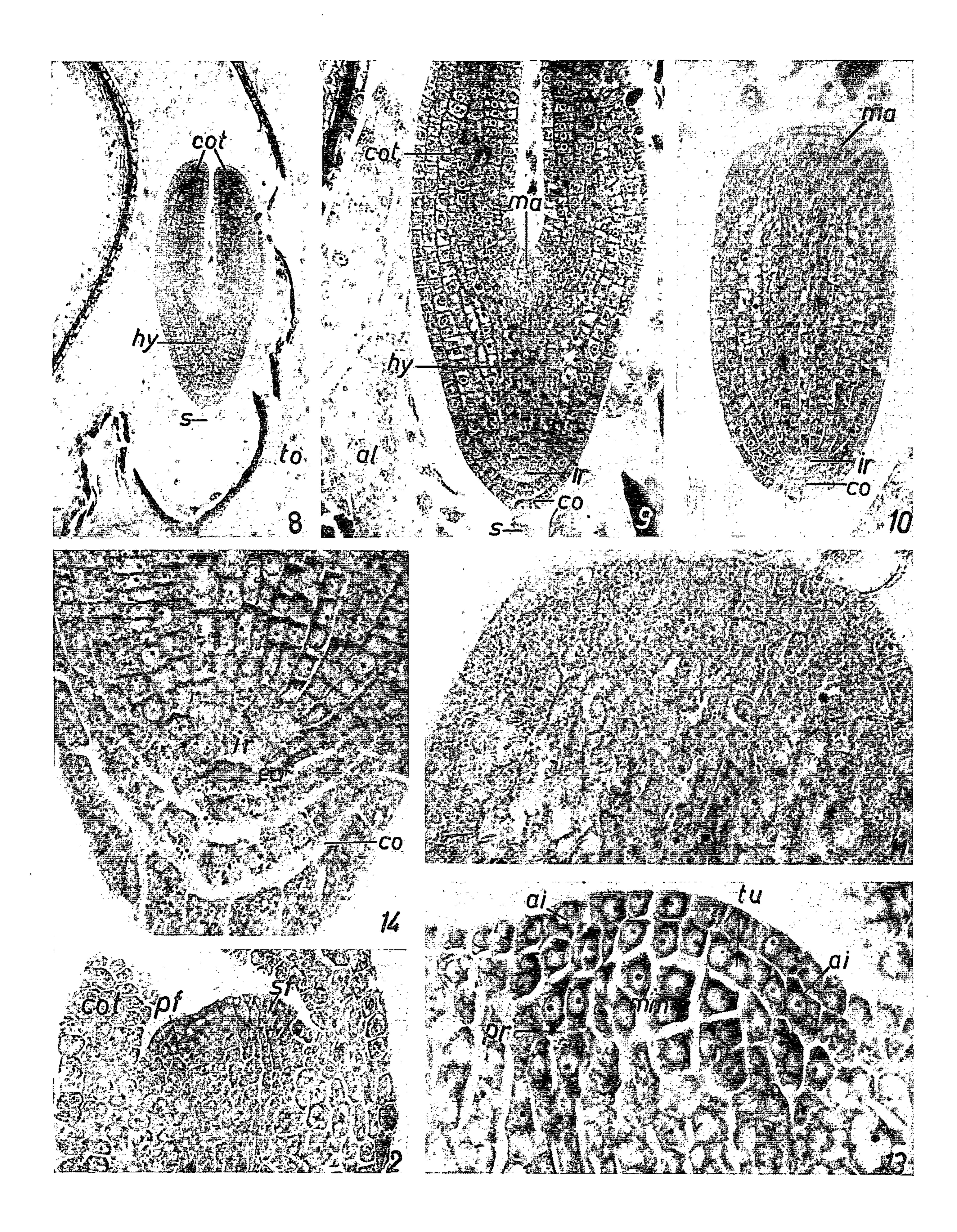

cot
hy
s
to
8
cot
ma
hy
al
ir
co
s
9
ma
ir
co
10
ir
co
14
cot
pf
sf
ai
tu
ai
mn
pr
13

Fig. 8. — Embryon en cours d'organogenèse. Faible basophilie de l'albumen et des tissus ovulaires.
Fig. 9. — Embryon de même stade que le précédent. Futurs territoires organogènes pauvres en RNA.
Fig. 10. — Embryon droit au maximum de son développement.
Fig. 11. — Territoire apical de l'embryon précédent.
Fig. 12. — Enrichissement en RNA et activation du méristème apical.
Fig. 13. — Organogenèse du méristème apical.
Fig. 14. — Extrémité de la racine embryonnaire.

Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 11, 13 et 14 : G × 812.
Fig. 9, 10, 12 : G × 287.
Fig. 8 : G × 125.

ai, anneau initial; al, albumen; co, coiffe embryonnaire; cot, cotylédon; ecr, ébauche de la coiffe radiculaire; hy, hypocotyle; ic, initium cotylédonaire; ma, méristème apical; mm, méristème médullaire; ir, cellules de la zone quiescente du futur méristème radiculaire; no, noyau; nu, nucléole; pc, primordium cotylédonaire; pf, primordium foliaire; s, suspenseur; se, sac embryonnaire; sf, soubassement foliaire; to, tissu ovulaire; tu, tunica.

accentué du côté gauche par suite de l'obliquité de la section par rapport au plan sagittal;

b. à la partie basale, une région *ir* de quelques cellules peu basophiles et à petits nucléoles : cette zone, voisine du suspenseur *s*, représente les premières cellules de la *zone quiescente* du *futur méristème radiculaire*;

c. le reste de l'embryon est également riche en RNA mais avec une teneur moindre que dans les zones d'initiation cotylédonaire.

Dès l'acquisition de la symétrie bilatérale, l'embryon présente donc les ébauches de la future plantule.

4. Les initiums cotylédonaires se développent et donnent naissance aux *primordiums cotylédonaires pc* (*fig.* 6) nettement reconnaissables à leur très forte teneur en RNA tandis que la *zone apicale axiale ma* reste, relativement, très peu chromophile. Un *axe hypocotylaire hy* commence à s'individualiser. *L'albumen* cœnocytique vivement coloré par la pyronine peut simultanément entourer l'embryon, et former une masse globuleuse (*fig.* 7), très riche en acides ribonucléiques. La figure 8 montre un stade dans lequel les ébauches cotylédonaires se sont transformées en jeunes cotylédons *cot*. On discerne alors nettement à l'extrémité apicale de l'*axe hypocotylaire hy* (*fig.* 9) un territoire homogène à peine colorable par le test de Brachet, plus étendu que précédemment. A ce stade, aucune organisation structurale du méristème apical *ma* n'est reconnaissable. Au pôle basal, la zone quiescente *ir* du futur méristème radiculaire s'individualise par son manque d'affinité pour la pyronine. La *coiffe embryonnaire co* apparaît en contact avec les restes du suspenseur *s*. Les régions d'intense activité, cotylédons en formation, axe hypocotylaire, jusqu'au contact même de la zone apicale claire de la radicule, sont, par contre, fortement basophiles.

Le stade ultime du développement de l'embryon droit est représenté par la figure 10 coupée dans un plan perpendiculaire à celui des figures précédentes. Le méristème apical constitue un massif homogène. Les cellules, à petits noyaux, ne réagissent plus au test de Brachet (*fig.* 11).

5. L'embryon ainsi décrit, d'abord droit, subit une courbure à la suite d'une croissance importante de son axe et du développement cotylédonaire. La figure 12 montre le nouvel aspect du territoire apical d'un embryon dans lequel se sont différenciés la racine embryonnaire et le cylindre central. Une vive coloration à la pyronine dénote alors un *enrichissement* subit en acides ribonucléiques du méristème apical. D'inactif (faible basophilie, *fig.* 11) et homogène, ce dernier accuse une activité principalement marquée sur ses flancs où la quantité de RNA est plus notable. La section de l'apex de la figure 12 passe au niveau du premier *primordium foliaire pf* tandis que sur l'autre flanc de cet apex, on voit s'édifier un *soubassement foliaire sf*. Sur cette figure la coupe n'est pas axiale pour le *procambium* qui, par contre, est nettement individualisé dans le méristème de la figure 13 (*pr*). On assiste donc à *l'organogenèse* complète du *méristème apical* qui comprend alors une *tunica bisériée tu* moins intensément colorée par le test de Brachet au sommet que sur les flancs où des mitoses péríclines produisent un *anneau initial ai*. Les cellules axiales subapicales fortement enrichies en RNA constituent un *méristème médullaire mm*.

Dans la racine embryonnaire (*fig.* 14), la zone axiale riche en RNA se termine tout contre les cellules soi-disant « initiales » *ir*, pauvres en RNA. Ce sont les cellules « bordantes » qui édifieront plus tard, après l'achèvement de l'hypocotyle embryonnaire, le futur méristème radiculaire. Ce dernier, plus tardif que le méristème caulinaire, se complètera par les cellules initiatrices de la future coiffe, visibles en *ecr*, tandis que la coiffe embryonnaire *co* se desquamme peu à peu comme le montre la figure 14.

Cette étude nous permet de saisir les principales étapes de l'organogenèse embryonnaire chez l'*Alyssum maritimum* Lamk. A partir d'un *stade homogène* riche en RNA, des *territoires* qui deviennent d'abord *inactifs*, ébauches des futurs méristèmes, sont progressivement mis en place, tandis que le reste des cellules actives édifie le « corps primordial » de l'embryon. L'un de ces territoires formera la soi-disant zone des *initiales du méristème radiculaire* qui restera passive tout au long de l'embryogenèse. L'autre, le *méristème apical*, présentera au contraire, après sa mise en place et après l'achèvement du « corps primordial », une activation caractéristique qui conduira à l'*organisation structurale* de l'*apex* de la future plantule et à l'entrée en jeu de l'ontogenèse épicotylaire.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2396.

(2) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1725.

(*Laboratoire de Botanique de l'E.N.S.*, 24, *rue Lhomond.*)

ANATOMIE COMPARÉE. — *Modifications de la forme céphalique, consécutives à des variations expérimentales dans le mode postural.* Note (*) de M. **Raphaël Fenart**, présentée par M. Robert Courrier.

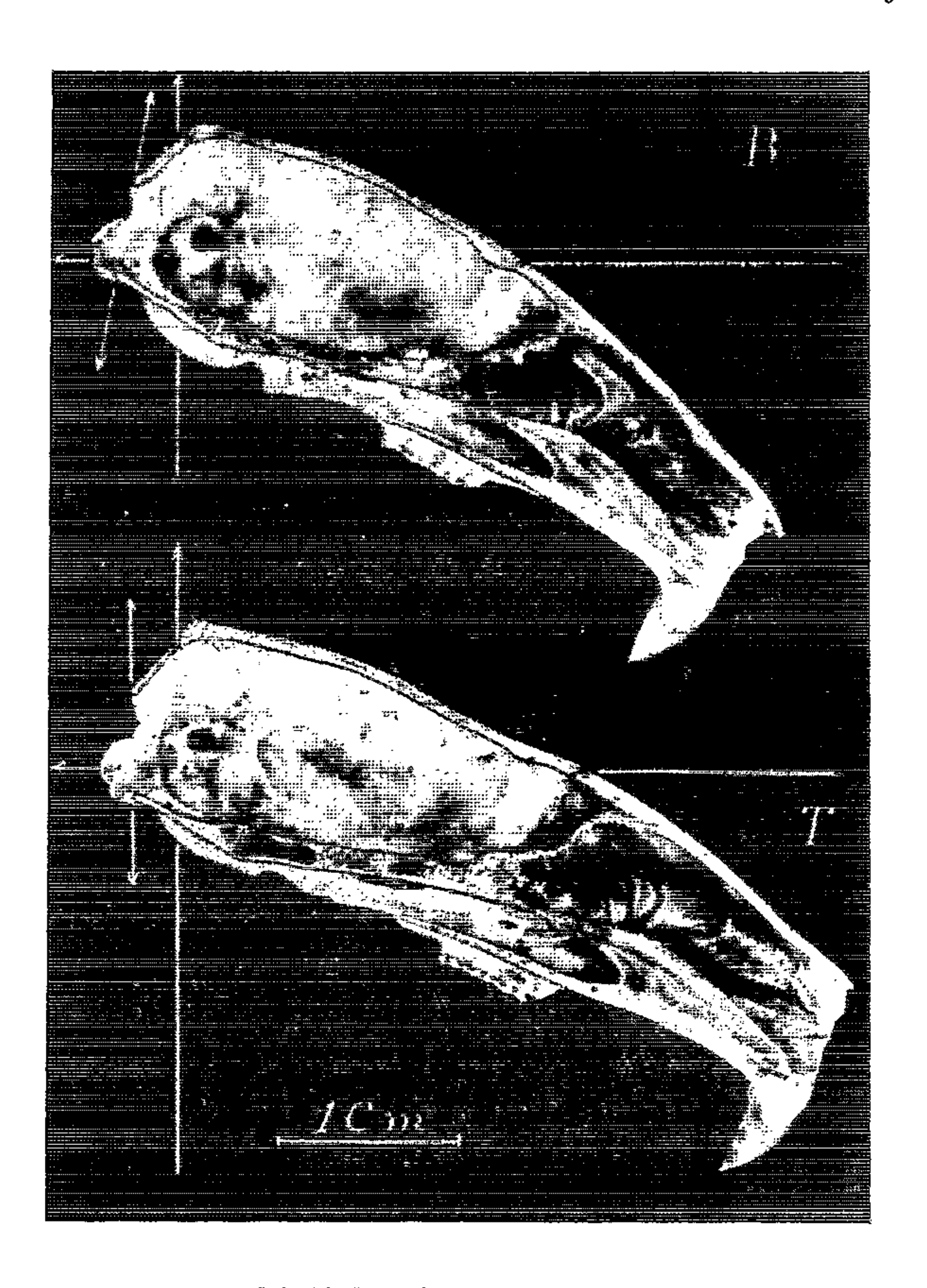
L'expérimentation a porté sur des rats chez lesquels nous avons voulu rechercher les changements morphologiques de l'extrémité céphalique consécutifs à une modification dans les modes de station et de locomotion habituels. Les rats ont subi, dès les premiers jours de leur vie extra-utérine, une ligature haute des membres antérieurs, entraînant une nécrose puis une chute de ces membres. Ces animaux ainsi rendus « bipèdes » se sont habitués à leur nouveau mode d'existence, et après quatre mois ils ont été sacrifiés. Des rats de la même portée ont servi de témoins.

Les crânes, dépouillés de leurs parties molles, ont été sectionnés selon leur plan sagittal de façon très stricte, puis orientés à l'aide de la méthode vestibulaire (par dissection du canal semi-circulaire externe). Chaque point crâniométrique a été placé avec précision dans le système des axes vestibulaires (*fig.*). Les résultats sont les suivants : les rats opérés possèdent une tête plus petite que celle des témoins (il en est du reste de même pour le corps en général). Mais surtout, *la forme* de l'extrémité céphalique a varié : elle est plus incurvée vers le bas que chez le témoin, et cependant le plan mandibulaire demeure en moyenne, parallèle à lui-même. La face a tourné vers le bas et l'arrière, et a reculé ainsi que Moss [1] l'a déjà montré au cours d'expériences identiques. Par contre il est un élément nouveau très important, mis en évidence par la technique d'orientation vestibulaire (non utilisée par cet auteur), et intéressant l'arrière-crâne et la base du crâne : le rat témoin a un trou occipital vertical, tandis que le rat opéré a un trou occipital regardant en haut et en arrière. Il a donc subi, selon notre nomenclature, une « rotation négative » [2]. Celle-ci semble être surtout le fait d'un recul du basion, l'opisthion variant moins (de même que l'inion). La base du crâne, entraînée par le basion, a reculé en bloc, et ce fait est probablement responsable du recul de la face, et de l'incurvation générale de la tête.

Pour interpréter comment un « bipède » anatomique présente une rotation négative, il faut tenir compte de l'observation des animaux vivants. Outre des attitudes réellement dressées sur les pattes arrières (et la queue !), les rats opérés se posent fréquemment sur le sternum (position « super-quadrupède »); cette dernière attitude prévaut probablement sur l'autre, et la direction de la colonne cervicale paraît « diriger » la position du foramen magnum.

En somme, il y a indépendance très nette entre le labyrinthe (canal semi-circulaire horizontal) n'obéissant qu'à la seule pesanteur, et la loge cérébelleuse répondant aux servitudes du mode de station (soit génétique-

ment imposé, soit expérimentalement déterminé), et en cela nos conclusions rejoignent celles de Moss. Par contre, la direction du plan masticateur semble bien être liée à celle du canal horizontal labyrinthique.



(B) tête de rat ayant subi l'ablation postnatale des membres antérieurs, comparée à celle d'un témoin du même âge (T). Il s'agit de deux mâles. En plus des axes vestibulaires, la direction du trou occipital a été, à chaque fois, indiquée.

Ces faits confirment pleinement tous les résultats déjà acquis par l'emploi de la technique d'orientation vestibulaire du crâne, sur le plan anatomique (3).

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) Melvin Moss, *Amer. J. Phys. Anthrop.*, nouv. série, 19, n° 3, 1961.

(2) A. Delattre et R. Fenart, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 676.

(3) A. Delattre et R. Fenart, *L'hominisation du crâne, étudiée par la méthode vestibulaire*, C. N. R. S., Paris, 1960.

(*Laboratoire de Craniologie comparée, Faculté Libre de Médecine*, 56, *rue du Port, Lille*.)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Le comportement de Poissons sous l'influence de substances odorantes en solutions.* Note (*) de M. **Erwin Heintz**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

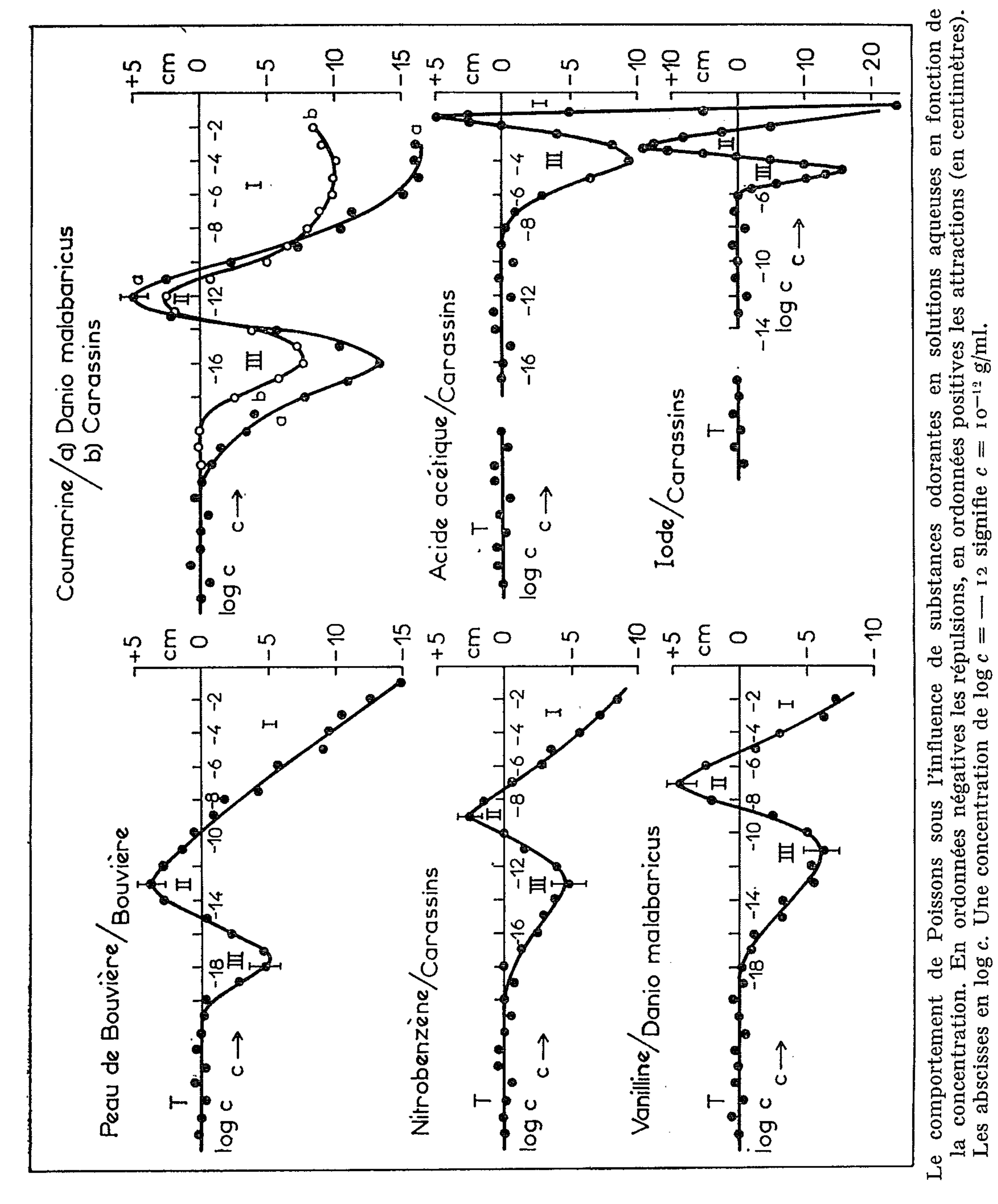
Mesures quantitatives du comportement de Poissons sous l'influence de substances odorantes en solutions aqueuses. Les très faibles et les fortes concentrations exercent un effet répulsif, et les moyennes un effet attractif.

Dans nos publications précédentes [(1), (2)] nous avons étudié le comportement de Poissons (répulsions et attractions) sous l'influence de diverses substances chimiques. Le présent travail complète ces recherches par l'étude de l'action de substances odorantes en solutions aqueuses et ceci des concentrations limites aux concentrations les plus fortes.

La méthode employée pour mesurer les répulsions ou les attractions a été la même que pour les recherches antérieures, fondée sur la mesure du déplacement du centre de gravité de groupes d'animaux sous l'influence d'un stimulus (G. Viaud) et adaptée à nos besoins par un dispositif de mesure semi-automatique avec intégration, spécialement conçue pour les Poissons [(3), (2)]. Tout déplacement moyen supérieur à 2 cm est significatif.

Comme substances odorantes furent employées les substances spécifiques contenues dans la peau de Poissons (Bouvière, *Cyprinus carpio*) et des substances odorantes courantes (vanilline, coumarine, acide acétique, acide chlorhydrique, nitrobenzène, iode). Pour chaque substance, il fut préparé des dilutions dans l'eau par la méthode des dilutions successives. Les Poissons étaient des *Danio malabaricus* et des Carassins.

Résultats. — Pour chaque substance employée, le comportement des Poissons est répulsif pour les fortes et très faibles concentrations (zones I et III des courbes) et attractif pour les concentrations intermédiaires (zone II). Ces résultats confirment ceux obtenus antérieurement, où nous avons mis en évidence les zones I (répulsion) et II (attraction) [(1), (2)], et dans le cas de H_2O_2 sur Bouvières, les trois zones (4). Il est à remarquer que les concentrations correspondant aux différents maximums de la zone II varient énormément d'une substance à l'autre (par exemple 10^{-12} g/ml pour la vanilline contre 1/64 g/ml pour l'acide acétique). Remarquons également l'extrême sensibilité des Poissons envers certaines substances; environ 10^{-12} g/ml de coumarine sont encore perceptibles par les *Danio* et les Carassins, et enfin que le maximum de la zone II se situe à la même concentration 10^{-12} g/ml qu'il s'agisse de *Danio* ou de Carassins (courbes *a* et *b*). A cause du renversement de la zone II (attraction) par rapport à I et III, il semble que celle-ci s'intercale comme une zone particulière entre les deux autres. Il s'agit d'élucider cet effet; des expériences sont en cours.



Le comportement de Poissons sous l'influence de substances odorantes en solutions aqueuses en fonction de la concentration. En ordonnées négatives les répulsions, en ordonnées positives les attractions (en centimètres). Les abscisses en log c. Une concentration de log $c = -12$ signifie $c = 10^{-12}$ g/ml.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(1) E. Heintz, *Union intern. Sc. Biol.*, Strasbourg, 1956, p. 36.

(2) E. Heintz, *Experientia*, 14, 1958, p. 156.

(3) E. Heintz, *Experientia*, 14, 1958, p. 155.

(4) E. Heintz, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1309.

(*Laboratoire de Psychologie animale, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Analyse de l'action analgésique de la morphine chez le Rat par une nouvelle méthode quantitative.* Note (*) de M. **Jean Charpentier**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La morphine n'agit que sur les douleurs intenses, et sur les composantes les plus intégrées, et non sur les douleurs voisines du seuil. Son lieu d'action semblerait être préférentiellement sur le système supérieur de vigilance (thalamique).

L'action analgésique de la morphine, bien connue sur la douleur pathologique chez l'Homme, est difficile à mesurer et à mettre en évidence sur la douleur expérimentale chez l'animal (1). On ignore en partie sur quels éléments de la réaction douloureuse agit cette substance, bien qu'on ait observé qu'elle n'avait pas la même action sur le sursaut et sur le saut après un choc douloureux [(2), (3)] et l'on ne sait par quels mécanismes centraux se manifeste son action [(4), (5)].

Pour analyser les effets de la morphine, nous avons utilisé la technique antérieurement décrite (6) : sur des groupes de 5 et 10 rats mâles adultes, pour chaque dose et chaque épreuve, nous mesurons, avant et après l'injection de morphine :

a. le seuil de réaction à un choc douloureux électrique porté sur la queue;

b. la réaction en fonction du voltage, de 0 à 150 V, globalement et en analysant les quatre composantes;

c. l'accroissement de l'excitabilité centrale, qui apparaît après un choc douloureux de 75 V.

La morphine a été injectée à des doses de 4, 8 et 16 mg/kg, et la mesure faite de 20 à 50 mn après l'injection intrapéritonéale.

Résultats. — *Seuil :*

— à l'état normal, il était de 12,5 V en moyenne;

— pour 4 mg/kg, l'élévation du seuil est de 91 %, significative P = 0,05;

— pour 8 mg/kg, elle est de 78 %, non significative à cause de la dispersion des résultats;

— pour 16 mg/kg, elle est de 120 %, significative P = 0,01.

Réactions en fonction des voltages :

— pour 4 mg/kg, la diminution globale est de 23 %;

— pour 8 mg/kg, la diminution globale est de 31 %;

— pour 16 mg/kg, la diminution globale est de 42 %.

Les courbes obtenues sont très voisines de la normale de 10 à 50 V et deviennent nettement différentes au-dessus de 50 V (*fig.* 1).

L'analyse des différentes composantes de la réaction (*fig.* 2) montre que :

— l'action sur le sursaut et sur la fuite reste faible et peu significative pour 4 mg/kg;

— l'action sur le cri ou la morsure des électrodes, est au contraire, importante dès la dose faible, et à peu près proportionnelle au logarithme de la dose.

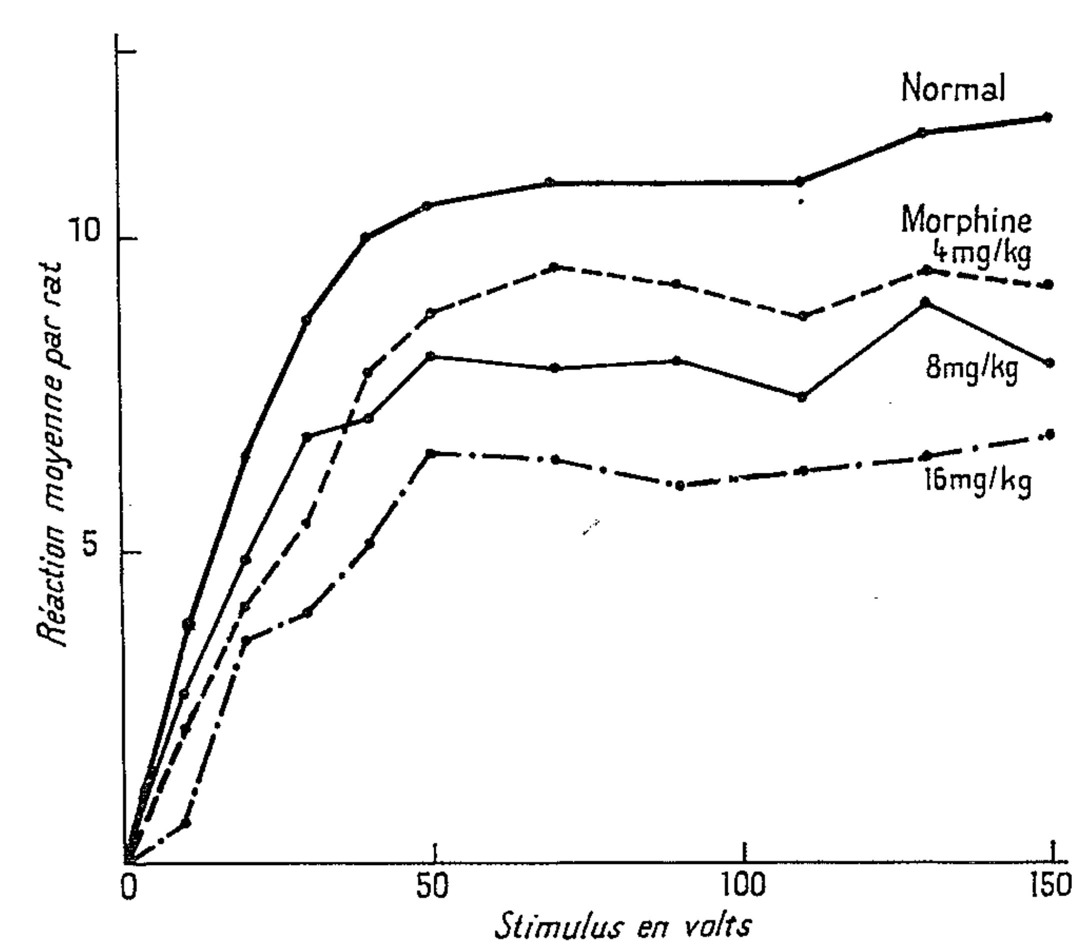


Fig. 1. — Action de la morphine sur la réaction à la douleur aux différents voltages.

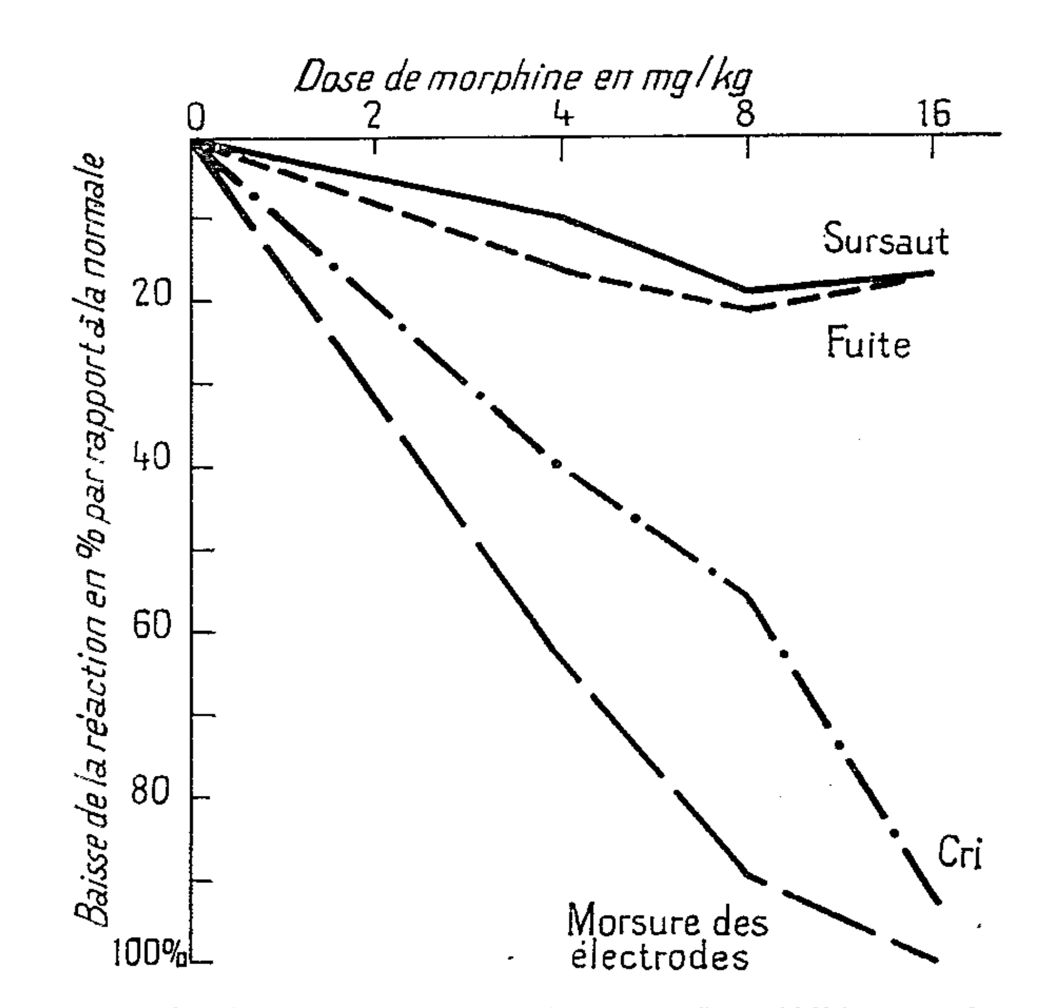


Fig. 2. — Action de la morphine sur les différents facteurs de la réaction à la douleur.

L'accroissement de l'excitabilité centrale : disparaît beaucoup plus vite qu'à l'état normal (en 10 s environ) et se trouve diminué :

— pour 4 mg/kg, de 16 %;

— pour 8 mg/kg, de 51 %;

— pour 16 mg/kg, de 29 %.

Ce dernier résultat, moindre que le précédent, paradoxal en apparence, vient du fait que l'excitabilité de l'animal est déjà très diminuée pour le premier choc.

Conclusions. — Il semble que deux premières conclusions peuvent être tirées :

Au point de vue méthodologique : L'analyse d'un analgésique au niveau du seuil est insuffisante; d'une part, parce que la réaction est alors un réflexe ou un temps de réaction, sur lesquels la morphine agit peu; d'autre part, parce qu'on reste dans une zone où la réaction affective est la plus faible possible.

Au contraire, lorsqu'on provoque une douleur nettement au-dessus du seuil et qu'on analyse les différentes composantes de la réaction, on voit apparaître l'action des drogues pour de faibles doses, et on peut analyser le type de leur action.

Au point de vue pharmacologique : La morphine agit essentiellement sur des douleurs très intenses provoquant des réactions affectives importantes. Elle agit sur les composantes les plus intégrées et mettant en jeu des comportements complexes : sur la morsure et l'arrachement des électrodes, un peu moins sur le cri, très peu sur la fuite et sur le sursaut qui sont des réactions plus simples.

Si l'on admet l'existence de plusieurs niveaux d'intégration (7), on peut supposer que l'effet analgésique de la morphine ne se fait pas au niveau de vigilance le plus bas (réticulée mésencéphalique), mais à des niveaux supérieurs tels que le système thalamique diffus et le système rhinencéphalique. Dans ces conditions, l'effet biochimique interviendrait préférentiellement sur des systèmes à médiateurs cholinergiques.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) H. K. Beecher, *Measurement of subjective responses*, University Press, New-York, 1959.
(2) G. A. Kimble, *J. comparative and Physiological Psychology*, 48, 1955, p. 281.
(3) O. Evans, *Psychopharmacologia*, 2, 1961, p. 318.
(4) E. Frommel, *Actualités pharmacologiques*, 4, 1951, p. 157.
(5) J. Jacob, *Actualités pharmacologiques*, 7, 1954, p. 127.
(6) J. Charpentier, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 721.
(7) A. Soulairac, *J. Physiologie* (Paris), 50, 1958, p. 663-783.

(Laboratoire de Psychophysiologie, Faculté des Sciences, Paris.)

NUTRITION. — *Influence de la méthionine supplémentant la farine de soja sur la biosynthèse de vitamine* B_{12} *par* Streptomyces olivaceus. Note (*) de MM. **Richard Valencia, Jean-Claude Blum** et **Raymond Jacquot** [1], présentée par M. Robert Courrier.

L'adjonction de DL-méthionine à un milieu à base de farine de soja crue ou cuite se traduit par l'augmentation de poids du mycélium récolté (de l'ordre de 20 %) et par une production presque doublée de vitamine B_{12}.

Les interrelations entre la méthionine et la vitamine B_{12} ont surtout été étudiées de façon unilatérale, c'est-à-dire sous l'angle de l'intervention de la vitamine dans le métabolisme et la biogenèse de l'acide aminé. Par contre, à notre connaissance, il n'existe que peu de travaux concernant l'aspect inverse du problème, à savoir le rôle de la méthionine dans la synthèse de vitamine B_{12}. Nous en avons commencé l'étude à l'aide d'un microorganisme réputé pour sa forte production de cobalamines : *Streptomyces olivaceus.*

Modalités expérimentales. — La souche choisie (NRRL 1125) est entretenue sur milieu gélosé à base de farine d'avoine. Le milieu expérimental, utilisé à raison de 200 ml par erlenmeyer de 750 ml, a la composition suivante par litre : extrait de soja préparé à partir de 40 g de farine homogénéisée et filtrée, 10 g de glucose, 5 mg de chlorure de cobalt, eau bidistillée. En outre, chaque flacon contient 1 g de carbonate de calcium. Les cultures se font avec agitation à 28°C pendant 120 h. On récolte les mycélium par filtration et on les met en suspension dans de l'eau renfermant des traces de cyanure [2] afin de maintenir la vitamine B_{12} à l'état réduit. Après ajustement à pH 4,6 avec un tampon acide acétique-acétate (Michaelis), le tout est autoclavé à 120°C pendant 30 mn afin de libérer les cobalamines. Après filtration des extraits, celles-ci sont dosées selon la méthode microbiologique décrite par Calet et Rérat [3] qui utilise *Escherichia coli* 113-3. Dans ces essais, il n'a pas été possible de tenir compte des quantités de vitamine B_{12} ayant pu diffuser dans le milieu de culture. Celui-ci renferme des doses de méthionine suffisantes pour influencer la croissance d'*Escherichia coli* et susceptibles, par là-même, de fausser le dosage [4].

Influence de la nature du soja. — La valeur nutritionnelle des protides du soja est très améliorée par un traitement thermique approprié et l'on pense que la médiocre efficacité du soja cru pour les animaux est le fait du caractère « indisponible » de la méthionine qu'il renferme, la cuisson ayant pour effet d'augmenter la disponibilité de cet aminoacide. Nous

avons recherché s'il en était de même pour les microorganismes et si *S. olivaceus* utilisait mieux le soja cuit que cru. Différents échantillons de farines délipidées ont été utilisées. Nous disposions d'une farine n'ayant subi aucun chauffage; la courte stérilisation des milieux de culture avant ensemencement (le temps d'atteindre 118°C) ne saurait entrer en ligne de compte et l'on est en droit de considérer qu'il s'agissait de soja cru. L'industrie nous a procuré une farine cuite par la vapeur dans les conditions habituelles de traitement des tourteaux de soja à des fins zootechniques. En utilisant ces farines selon la technique précédemment décrite, nous n'avons observé aucune influence systématique de la cuisson sur la valeur du soja pour la croissance de *S. olivaceus* et la production de vitamine B_{12}. Cette conclusion n'est valable que dans le cadre de ces essais, c'est-à-dire pour des milieux contenant un extrait de soja, condition nécessaire à la récolte quantitative du mycélium. Il se peut qu'il en soit autrement lorsque le milieu contient de la farine entière et non plus son extrait.

Influence de la méthionine. — La méthionine est le facteur limitant des protéines du soja et en nutrition animale la supplémentation de cette légumineuse par l'extraméthionine est très efficace. Pour savoir s'il en est de même pour *S. olivaceus* nous avons poursuivi des cultures sur milieux contenant 0,1 à 0,2 % de DL-méthionine comparativement aux milieux de base correspondants. Ceux-ci contenaient un extrait de soja préparé soit à partir d'une farine délipidée crue, soit à partir d'une farine chauffée industriellement, soit à partir d'une farine autoclavée au laboratoire. Les résultats moyens sont consignés dans le tableau suivant.

Milieu.	Nombre d'essais (*).	Poids sec du mycélium (g).	Différence (%).	Teneur en B_{12} par gramme sec de mycélium (µg).	Différence (%).	Quantité totale de B_{12} (µg) (**).
Soja cru............	3	1,34	-	1,52	–	2,38
Id. + méthionine....	5	1,59	+18	2,59	+70	4,04
Soja cuit (industriel ou autoclavé).....	4	1,21	–	1,03	–	1,23
Id. + méthionine....	7	1,48	+22	1,72	+67	2,61

(*) Chaque essai comporte trois cultures.
(**) A l'exclusion de la vitamine ayant pu diffuser dans le milieu.

Dans nos conditions expérimentales (culture sur extrait de soja), on peut conclure à un effet très net de la méthionine sur la croissance du mycélium et sur la synthèse de vitamine B_{12}. Si l'on analyse les différences entre cultures avec ou sans méthionine, on voit que l'effet de cet acide aminé porte beaucoup plus sur la synthèse de cobalamines telle qu'elle ressort des teneurs par gramme sec (+ 69 % environ) que sur le poids du mycélium (+ 20 % environ). Les deux effets s'additionnent et la quantité totale

de vitamine B_{12} par culture s'élève considérablement en présence de méthionine libre. Nos résultats sont en accord avec l'observation de Baker et coll. (5). Ils ne sauraient cependant avoir une portée générale car l'influence de la méthionine peut différer en fonction de la composition du milieu de base et du choix du microorganisme.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(1) Avec la collaboration technique de M. N'Guyen Cong Hàn.

(2) A raison de 1 mg de CNK par microgramme présumé de vitamine B_{12}.

(3) C. Calet et A. Rerat, *Ann. Zootechn.*, 3, 1954, p. 247-270.

(4) B. D. Davis et E. S. Mingioli, *J. Bacteriol.*, 60, 1950, p. 17-28.

(5) H. Baker, O. Franck, I. Pasher, H. Sobotka, H. A. Nathan, J. H. Hunter et S. Aaronson, *Experientia*, 16, 1960, p. 187-190.

(Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Phénomènes neurosécrétoires chez* Nereis diversicolor et Eisenia fœtida. Note (*) de Mme **Henriette Herlant-Meewis** et Mlle **Nicole Van Damme**, transmise par M. Paul Brien.

Dans l'interprétation des phénomènes neurhormonaux chez les Annélides, il est nécessaire de tenir compte des ganglions ventraux : chez *Nereis diversicolor*, ils renferment des groupes de cellules neurosécrétrices bien localisées et d'un seul type; chez *Eisenia fœtida*, chacun d'eux contient quatre types de cellules qui pourraient élaborer des neurhormones distinctes.

Des cellules neurosécrétrices ont été décrites dans les ganglions cérébroïdes des Polychètes et des Oligochètes : on sait qu'il en existe de divers types sans que les auteurs se soient accordés jusqu'ici sur leur nomenclature.

Parmi les quatre espèces de cellules neurosécrétrices décrites par B. Scharrer [([7]), ([8])] chez *Nereis*, deux types nous paraissent [H. Herlant-Meewis et N. Van Damme ([3])] indubitablement répondre à cette catégorie. On les trouve dans les ganglions 17 et 20 de Holmgren ([5]), leur produit de sécrétion s'élimine par leur axone et s'accumule dans le neuropile. Les cellules du ganglion 17 sont de type *a*, elles se caractérisent par un cytoplasme dense chargé uniformément du produit de sécrétion au sein duquel apparaissent de petites vacuoles claires renfermant souvent un granule fort colorable.

Les cellules du ganglion 20, de plus grande taille, se rapprochent du type *c*, leur produit de sécrétion s'accumule dans de volumineuses vacuoles et le point d'origine de leur axone est large. De petites vacuoles renfermant un granule colorable peuvent également y apparaître.

Dans le cerveau d'*Eisenia fœtida* [H. Herlant-Meewis ([1])], il existe deux calottes postérieures de cellules neurosécrétrices de type *a*. Les cellules *c*, décrites récemment par Otremba ([6]) chez *Lumbricus*, ne se distinguent guère des neurones banaux chez *Eisenia*. Par contre, il existe de petits éléments fusiformes situés près du point de départ du connectif antérieur et que nous avons rapprochés des cellules *b* de B. Scharrer.

Dans les ganglions ventraux, des cellules neurosécrétrices ont été signalées par différents auteurs mais une étude systématique n'en a pas été faite jusqu'ici.

Chez *Nereis diversicolor*, chaque ganglion de la chaîne nerveuse renferme une ou deux cellules neurosécrétrices situées latéralement de chaque côté, à proximité du nerf I [nomenclature de Smith ([9])], c'est-à-dire à l'avant du ganglion. Ventralement, à proximité de la racine de ce même nerf, on peut relever la présence de deux petits massifs symétriques composés de six à sept cellules parmi lesquelles un à trois éléments montrent des signes d'activité sécrétoire.

Les cellules neurosécrétrices occupent une situation identique dans les deux ganglions infra-œsophagiens, mais dans le premier, elles sont peu nombreuses et peu actives et dans le second, il existe deux petites cellules neurosécrétrices supplémentaires en avant de deux volumineux neurones moteurs situés à la hauteur de la racine du nerf III.

Toutes ces cellules semblent appartenir à la même catégorie, ce sont des éléments piriformes; leur axone, large à son point de départ et chargé de grains de sécrétion, pénètre dans le neuropile en se dirigeant vers l'avant De taille plus ou moins grande, elles renferment des vacuoles remplies de fines granulations : leur aspect histologique permet de les rapprocher des cellules du ganglion 20 du cerveau.

Chez *Eisenia fœtida*, chaque ganglion de la chaîne nerveuse renferme quatre espèces de cellules neurosécrétrices. Latéro-ventralement, de chaque côté existent :

1° entre le 1er et le 2e nerf, c'est-à-dire à l'avant du ganglion, un groupe de cellules remplies uniformément de petits granules, leur nombre et leur taille sont très variables, elles semblent pouvoir s'épuiser et être remplacées par de petites cellules de réserve [H. Herlant-Meewis ([2])], toujours nombreuses à ce niveau;

2° entre la racine des nerfs 2 et 3, un groupe de petites cellules, qui, par leur cytoplasme dense parsemé de petites vacuoles, peuvent s'apparenter aux cellules *a* du cerveau;

3° en avant du nerf 2, une grande cellule, qui, selon son état d'activité, peut renfermer des vacuoles de taille variable;

4° entre la racine des nerfs 2 et 3 une grande cellule renfermant une seule et très volumineuse vacuole.

Ces deux dernières cellules, caractérisées par des vacuoles remplies de petits grains de sécrétion, appartiennent au type *c*.

Les axones de ces différentes cellules, chargés de sécrétion, se dirigent vers le neuropile; seuls ceux des grosses cellules (3° et 4°) peuvent être suivis suffisamment longtemps pour voir qu'ils se dirigent vers l'avant et qu'ils se ramifient en prenant un aspect moniliforme.

Ces différentes cellules ne sont pas aisément discernables chez un ver normal, car elles éliminent vraisemblablement leur produit de sécrétion au fur et à mesure de son élaboration.

Par contre, lorsque le métabolisme du ver est troublé, par exemple au cours d'un jeûne prolongé, les mécanismes neurhormonaux sont bloqués et le produit de sécrétion s'accumule dans les cellules : à ce moment, la méthode de coloration par le bleu alcian-hémalun-phloxine [M. Herlant ([4])], très nuancée, permet de les mettre parfaitement en évidence.

Différents auteurs ont montré l'importance des neurhormones issues des cellules neurosécrétrices dans le déroulement de la croissance, de la reproduction et de la régénération chez les Annélides.

Jusqu'à présent, seul le rôle du cerveau avait été considéré et les résultats étaient assez discordants.

La complexité de l'appareil neurosécrétoire de la chaîne nerveuse, notamment chez *Eisenia*, montre que cet organe joue certainement un rôle important dans le système neurhormonal.

L'aspect des différentes cellules varie avec l'état physiologique des vers et notre étude en cours semble aboutir à la conclusion, qu'à la diversité de types cellulaires pourrait correspondre une diversité d'hormones agissant électivement au cours du cycle biologique normal ou perturbé par le jeûne ou par la régénération.

(*) Séance du 15 octobre 1962.

(1) H. HERLANT-MEEWIS, *Bull. Acad. Belg. Cl. Sc.*, 41, 1955, p. 500-506.
(2) H. HERLANT-MEEWIS, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 95, 1961, p. 695-730.
(3) H. HERLANT-MEEWIS et N. VAN DAMME, *Mem. Soc. Endocr. Bristol*, 12 (Neurosecretion), 1962, p. 287-295.
(4) M. HERLANT, *Arch. Anat. Micr.*, 47, 1958, p. 1-34.
(5) N. HOLMGREN, *K. Svenska Vetensk. Akad. Handl.*, 56, 1916, p. 1-303.
(6) P. OTREMBA, *Z. Zellforsch.*, 54, 1961, p. 421-436.
(7) B. SCHARRER, *Zool. Anz.*, 113, 1936, p. 299-302.
(8) B. SCHARRER, *Naturwiss.*, 25, 1937, p. 131-138.
(9) J. E. SMITH, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, série B, 240, 1957, p. 136-196.

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *Cytologie hypophysaire de* Scyliorhinus caniculus *(L.) et d'autres Poissons Élasmobranches. Microscopie optique et microscopie électronique.* Note (*) de M. **Jean Mellinger**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les cellules hormonogènes hypophysaires de la Petite Roussette, *Scyliorhinus caniculus* (L.), n'ont été décrites que partiellement. Gabe ([1]) mentionne des cellules dont le sécrétat, riche en groupes —SH, se colore en rouge brique par la méthode à l'acide periodique-Schiff (PAS)-orange G. Dodd et coll. ([2]) déclarent que les seules cellules PAS^{+} et AF^{+} (aldéhyde-fuchsine) de toute la glande sont celles de la région rostrale du lobe antérieur. Nous avons donné ([3]) une brève définition de quatre types cellulaires que nous distinguons dans cette hypophyse et nous avons affirmé que chacun d'eux caractérise une des parties fondamentales de la glande. Nous proposons de les nommer d'après ces régions : cellule T dans la tête du lobe antérieur (TLA), cellule Q dans la queue du lobe antérieur (QLA), cellule V dans le lobe ventral (LV), cellule I dans le lobe neuro-intermédiaire (LNI).

L'étude histologique a porté sur 228 *Scyliorhmis caniculus* et 1 *Sc. stellaris*. Quelques *Raja clavata* et *Torpedo marmorata* nous ont permis de reconnaître la possibilité de généraliser nos résultats. L'étude au microscope électronique a été conduite sur 18 *Sc. caniculus*. La plus grande partie de ce matériel fut recueillie à l'occasion de séjours à l'Institut de Biologie maritime et régionale de Wimereux (Pas-de-Calais).

Suivant la suggestion de Horstmann ([4]), nous avions considéré les petites « cellules de soutien », à noyau en bâtonnet, comme des cellules de la névroglie. L'aspect indifférencié de leur cytoplasme, le fait que tous les stades de la différenciation et de la dégénérescence des éléments endocrines coexistent en permanence, montrent qu'il s'agit simplement de cellules-souches, assurant le renouvellement des cellules actives.

Dans l'axe du lobe antérieur et du lobe ventral, dans une bandelette de petites cellules claires, comparables à celles de l'endoméninge, on observe des cellules géantes, en nombre très limité, dont l'aspect histologique évoque des cellules nerveuses [([3]), ([5])]. Par un pôle, ces curieux éléments entrent en rapport avec une cavité de la glande; par l'autre, sur l'autre face de la bandelette axiale, ils émettent parfois des prolongements. Ce tissu a été étudié au microscope électronique chez deux Roussettes. Peu de cellules contiennent des granules, bien que la bandelette soit en continuité parfaite avec l'épithélium glandulaire. Parmi les petites cellules, certaines deviennent pyriformes, croissent, acquièrent une touffe de cils plongeant dans la cavité. Des faisceaux de fibrilles partent des cils et se répandent dans le cytoplasme en direction du noyau, à travers un amas important de vésicules qui semblent provenir d'une activité de pinocytose manifestée

par la membrane, entre les cils. On note la présence, entre cet amas et le noyau, de formations golgiennes et de mitochondries, et aussi, en dehors de cette zone, d'inclusions hétérogènes pouvant atteindre une taille élevée. Jusqu'à la cellule neuronoïde, tous les intermédiaires existent. Celle-ci se distingue par sa taille exceptionnelle (50 μ), mais aussi par sa structure cytoplasmique : les fibrilles envahissent tout le corps cellulaire. Ces cellules épithéliales spécialisées pourraient assurer la résorption de la colloïde. Celle-ci provient essentiellement des cellules péricavitaires, dont les microvillosités détachent de fines sphérules cytoplasmique (PAS^+, AF^+, $alcian^+$), fonction « exocrine » apparemment non spécifique, assurée aussi bien par des cellules T, Q ou V, comme le montre la présence occasionnelle de granules des différentes catégories dans leur cytoplasme.

La cellule T est péricapillaire. Ses granules, abondants près de la basale, mesurent 200 mμ environ. Ils sont fortement PAS^+, acidophiles, mais négatifs à la fuchsine-paraldéhyde de Gabe (AF), au bleu alcian (après oxydation) et au bleu de méthasol, qui décèle parmi eux des organites non identifiés. Si la TLA des grosses femelles est hypertrophiée, aucune variation histophysiologique significative n'a été enregistrée. Au contraire, la cellule Q n'est bien chargée de granules que chez la jeune femelle et chez le mâle. C'était aussi le cas pour l'exemplaire de *Sc. stellaris*, une jeune femelle à coques utérines vides, dont l'histologie hypophysaire correspondait parfaitement à la description de Della Corte [7]. Les granules mesurent 200 à 350 mμ de diamètre; certains atteignent 1 μ. Ils occupent le pôle cellulaire orienté vers la cavité hypophysaire, en compagnie de l'ergastoplasme, fortement développé. Chez les femelles mûres, la cellule Q est dégranulée, plus ou moins hypertrophiée, péricapillaire. *In vivo*, la QLA devient transparente. Les granules Q sont acidophiles et, à un degré variable, PAS^+. Mieux que les granules T, ils donnent la teinte rouge brique signalée par Gabe. Ils sont AF^-, $alcian^-$, $méthasol^-$.

La cellule I sécrète l'intermédine. Péricapillaire, elle est faiblement PAS^+ et acidophile. Ses propriétés changent un peu quand elle se trouve à distance des capillaires, mais nous ne voyons aucune raison d'en faire une autre catégorie cellulaire. Les granules sont dispersés et inconstants, si bien que les propriétés tinctoriales seraient à rapporter plutôt au fond cytoplasmique. Leur diamètre est de 250 mμ environ, assez variable. La structure cytoplasmique est finement tubulaire et vésiculaire, fragile, très caractéristique.

La cellule V n'apparaît guère que chez les femelles mûres. Chez les mâles et chez les jeunes femelles, le lobe tend à conserver sa structure embryonnaire : il peut n'être pas encore plissé chez certains mâles mûrs. Nous rapprochons ceci du dimorphisme sexuel considérable de la glande thyroïde. La cellule V est péricapillaire, hypertrophiée. Près du noyau, mais à l'opposé du capillaire, une zone cytoplasmique dense prend le bleu d'aniline, le PAS, l'AF, le bleu alcian, propriétés caractéristiques de granules qui ne sont

visibles, au microscope ordinaire, que chez certains individus. Au microscope électronique, on constate que ces granules sont très gros, mais on observe aussi de nombreuses cellules à granules de 100 mμ environ, qui semblent constituer une catégorie différente, que nous appellerons « cellules X ». Des éléments similaires existent dans la QLA.

Della Corte a étudié *Sc. stellaris* [(6), (7)] et, avec Chieffi [(8), (9)], *Torpedo marmorata*. De toute évidence, notre cellule T correspond à sa cellule β, la cellule V à sa cellule basophile du lobe ventral, sa cellule α à une partie des cellules Q, sa cellule δ à l'autre partie (« δ à colloïde ») et à nos cellules péricavitaires (« δ typiques »). Généralement d'accord avec ses descriptions, nous ne pouvons pas accepter ses déterminations, qui ne tiennent pas compte des critères reconnus par la plupart des auteurs, et qui sont en contradiction avec les données physiologiques. Certains indices permettent de penser que la cellule T est somatotrope, la cellule Q corticotrope, la cellule V gonadotrope, la cellule X thyréotrope. La cytologie hypophysaire des Élasmobranches les rapproche des Téléostéens, mais les éloigne des Tétrapodes, avec lesquels ils n'offrent pas de ressemblances.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(1) M. GABE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2457.
(2) J. M. DODD, P. J. EVENNETT et C. K. GODDARD, *Sympos. Zool. Soc. London*, 1, 1960, p. 77-103.
(3) J. MELLINGER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2422.
(4) E. HORSTMANN, *Z. Zellforsch.*, 40, 1954, p. 75-87.
(5) Mme D. LENYS, *Thèse Médecine*, Nancy, 1962, 195 pages.
(6) F. DELLA CORTE, *Arch. zool.*, Ital., 46, 1961, p. 227-271.
(7) F. DELLA CORTE *Boll. di Zool.*, 28, 1961, p. 485-491.
(8) F. DELLA CORTE, et G. CHIEFFI, *ibid.*, p. 219-225.
(9) F. DELLA CORTE et G. CHIEFFI, *Arch. ital. Anat. Embr.*, 1962 (sous presse).

(*Laboratoire de Zoologie et d'Embryologie expérimentale, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

BIOLOGIE — *Évolution de la teneur en acide ribonucléique des cellules germinales au cours de la gamétogenèse chez* Orchestia gammarella *Pallas (Crustacé Amphipode)*. Note (*) de M. **Jean-Jacques Meusy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La technique de Unna-Pappenheim appliquée au testicule et à l'ovaire d'*Orchestia gammarella* P. a permis de mettre en évidence les particularités suivantes : 1. L'enrichissement notable en RNA cytoplasmique des gonies lors de leur sortie de la zone germinative. 2. La présence, au moment de la ségrégation des spermatogonies II, de grains pyroninophiles principalement localisés dans la zone germinative.

La gonade d'*Orchestia gammarella* a une forme tubulaire. Les gonies I (« primaires ») sont enfermées dans une trame mésodermique formant une mince zone longitudinale bien individualisée ou zone germinative, accolée le long de la paroi. Chez le mâle, les spermatogonies I sortent périodiquement de la zone germinative, s'entourent d'un follicule et constituent ainsi des spermatogonies II (« secondaires »). Après avoir effectué plusieurs mitoses, elles entrent synchroniquement en prophase de méiose, tandis que de nouvelles spermatogonies quittent à leur tour la zone germinative. Chez la ♀, les ovogonies II n'effectuent très probablement pas de mitose : en effet le nombre des ovocytes au même stade de la prophase méiotique est sensiblement égal à celui des ovogonies II.

Nous avons appliqué à ce matériel la technique de Unna-Pappenheim (variante Herovici). On sait que le DNA fixe le vert de méthyle et que le RNA donne avec la pyronine une teinte rouge plus ou moins accentuée. Nous avons fait conjointement des tests à la ribonucléase (solution de ribonucléase à 0,1-0,5 mg/ml, pendant 1 h à 37°C). Les pièces avaient été fixées au Carnoy. De plus, nous avons employé, à titre de vérification, le fixateur de Helly et la coloration à la gallocyanine (procédé de Einarson).

Spermatogenèse. — 1. Le cytoplasme des spermatogonies I et la trame mésodermique sont toujours très pauvres en RNA diffus, décelable par la pyronine. Le noyau des spermatogonies I contient un assez gros nucléole de teinte rose pâle. Au moment où a lieu la ségrégation des spermatogonies II, on remarque dans la zone germinative de nombreux grains pyroninophiles, réfringents, dont le diamètre peut atteindre 5 μ. Ces grains sont en nombre plus faible ou sont même absents aux autres stades du cycle fonctionnel du testicule. Ils paraissent constitués, au moins partiellement, de RNA.

2. Les spermatogonies, *dès leur sortie de la zone germinative*, ont leur cytoplasme nettement coloré en rose par la pyronine. Malgré plusieurs mitoses successives, la teneur en RNA du cytoplasme des spermatogonies II augmente encore un peu jusqu'à leur entrée en prophase de méiose. On remarque dans leur noyau un ou deux nucléoles assez gros,

de couleur rose à peine plus vive que dans le cas du nucléole des spermatogonies I.

3. Pendant la prophase de méiose, la teneur des spermatocytes I en RNA cytoplasmique n'augmente plus et diminue même. Son aspect devient souvent granulaire, et sa répartition dans le cytoplasme moins homogène. Les chromosomes des spermatocytes I manifestent quelquefois une nette pyroninophilie sur toute leur longueur ou sur une partie seulement, leur extrémité par exemple. Ce fait a déjà été noté par plusieurs auteurs [(1), (2).] Les cellules somatiques de la gonade peuvent aussi présenter dans leur noyau des masses chromatiniennes fortement pyroninophiles. Le ou les nucléoles disparaissent généralement dès le stade zygotène.

4. Les spermatides ont un cytoplasme rose très pâle. Pendant la spermiogenèse, elles éliminent un reliquat où le RNA s'est concentré (teinte rouge vif).

Ovogenèse. — Le cytoplasme des ovogonies I et la trame mésodermique sont très pauvres en RNA diffus, histochimiquement décelable. Le cytoplasme des ovogonies II est légèrement coloré en rose, celui des ovocytes en prophase (leptotène, zygotène, pachytène) à peine davantage (3). Mais, tandis que les ovocytes commencent leur première croissance, la teneur en RNA de leur cytoplasme s'élève considérablement et la teinte devient rouge vif. Cette augmentation de la richesse en RNA cytoplasmique est contemporaine de la disparition de la chromatine nucléaire et de la réapparition du nucléole. Gabe et Prenant avaient les premiers attiré l'attention sur la simultanéité des deux phénomènes, à propos de l'ovogenèse des Polyplacophores (4). La coloration du cytoplasme atteint son maximum lorsque l'ovocyte a une taille d'environ $40 \times 60\ \mu$. Elle commence à décroître pour une taille de $80 \times 100\ \mu$, c'est-à-dire un peu avant le début de la deuxième croissance (vitellogenèse) qui a lieu vers $140 \times 150\ \mu$. Elle est nulle lorsque l'ovocyte a atteint $160 \times 200\ \mu$. Enfin, des granules pyroninophiles, semblables à ceux décrits à propos du testicule, mais en nombre plus faible, sont quelquefois présents dans la zone des ovogonies I.

Discussion. — Nous retiendrons particulièrement deux faits :

1. *L'enrichissement des gonies en RNA cytoplasmique lors de leur sortie de la zone germinative (gonies II).* Ce fait, particulièrement évident dans le cas de la spermatogenèse, est à rapprocher de la présence très fréquente de deux nucléoles chez les spermatogonies II; il est probable que ces cellules sont le siège d'un métabolisme protidique intense. A notre connaissance, aucun processus comparable n'a été décrit jusqu'ici. L'emploi de précurseurs marqués du RNA permettrait de confirmer et de préciser cette étude histochimique.

2. *La présence, au moment de la ségrégation des spermatogonies II, de gros granules pyroninophiles dans la zone des spermatogonies I.* Pasteels (5) a décrit, chez *Parascaris*, l'expulsion suivie de la récupération, du

matériel RNA de la spermatide. Depuis, d'autres auteurs ont noté ce même phénomène chez des espèces très différentes. En particulier Daled ([6]), puis Daoust et Clermont ([7]), chez le Rat, décrivent la condensation des reliquats cytoplasmiques en gros granules ribonucléiques et leur remontée au niveau des spermatogonies. Un phénomène semblable aurait-il lieu dans la gonade d'*O. gammarella* ? Il faudrait supposer que ces « corps résiduels » parcourent un chemin inverse de celui suivi par les cellules germinales au cours de leur évolution et franchissent plusieurs enveloppes mésodermiques ! Il est vrai qu'on trouve parfois des granules pyroninophiles parmi les spermatocytes.

Une autre hypothèse paraît plus vraisemblable : nous avons vu plus haut que les cellules somatiques de la gonade présentent temporairement dans leur noyau des masses chromatiniennes fortement pyroninophiles; c'est généralement autour de ces noyaux, dont la densité est plus grande dans la zone germinative, qu'on trouve le plus grand nombre de grains pyroninophiles. Ceux-ci pourraient donc être sécrétés par les cellules somatiques. Un processus comparable a été décrit, chez quelques espèces de Crustacés et de Mollusques, par plusieurs auteurs ([8]).

Nous avons noté que les granules pyroninophiles étaient présents au moment de la ségrégation des spermatogonies II; celles-ci manifestent immédiatement dans leur cytoplasme une pyroninophilie évidente. Cet RNA cytoplasmique ne proviendrait-il pas, en partie tout au moins, des granules pyroninophiles ? Il ne semble pas interdit de le penser, mais une telle hypothèse demanderait à être vérifiée expérimentalement.

Quant aux granules pyroninophiles rencontrés dans la zone germinative de l'ovaire, ils relèvent sans doute d'un mécanisme semblable.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

([1]) J. BRACHET, *Embryologie chimique*, 2e éd., Masson, Paris, 1947.

([2]) R. DELAVAULT, *Arch. Anat. micr.*, 41, 1952, p. 41-68.

([3]) L'ovaire se prête mal à une étude histochimique, du fait du très faible nombre de ses éléments germinaux.

([4]) *La Cellule*, 53, 1949, p. 99-116.

([5]) *Arch. Biol.*, 59, 1948, p. 405-446.

([6]) *Arch. Anat. micr.*, 40. 1951, p. 183-194.

([7]) *Amer. J. Anat.*, 96, 1955, p. 255-283.

([8]) *Voir* notamment : G. MONTALENTI, G. VITAGLIANO et M. DE NICOLA, *Heredity*, 4, 1950, p. 75-87.

(*Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Les sociétés polygynes de reines vierges d'Abeille* (Apis mellifica, *var.* ligustica). Note (*) de MM. **Roger Darchen** et **Jacob Lensky**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons déjà décrit dans une Note antérieure [Darchen (1)] le comportement de deux reines fécondes vivant simultanément dans quelques cagettes d'expériences ou dans deux ruchettes vitrées d'observation. Nous avons alors montré qu'il était très facile de faire cohabiter des reines à condition de respecter certaines règles. Nous avons donc observé quelques phénomènes intéressants, tels que la ponte des deux reines, leur voisinage fréquent, etc. Cependant, les apiculteurs savent très bien que les reines vierges sont beaucoup plus agressives que les reines fécondes, et qu'elles sont beaucoup plus difficilement acceptées par les ouvrières dans les ruches que les reines fécondes [Snelgrove (2)]. Il était donc encore intéressant de tenter la création de ruchettes à reines vierges multiples, afin de connaître leur réaction et celle des ouvrières.

Lieux et saisons de nos expériences. — Les quatre premières séries d'expériences se sont déroulées en France en laboratoire pendant la saison apicole 1961, les deux dernières en Israël pendant les mois de mars à août 1962. Durant ces dernières expériences, les Abeilles recevaient du sirop de sucre en plus de la miellée normale de *Citrus* et d'*Eucalyptus*.

Matériel. — Les expériences au laboratoire ont été effectuées dans des cagettes Liebefeld (45 × 125 × 165 mm). Les reines vierges utilisées après leur opération étaient introduites au milieu de quelques dizaines d'Abeilles naissantes retirées d'un cadre de couvain logé dans une étuve ou bien mêlées au milieu de jeunes Abeilles. Elles recevaient de l'eau et du candi. En revanche, pour les expériences d'Israël, nous peuplions des nuclei à cinq cadres Langstroth d'un cadre de couvain et de miel, de jeunes Abeilles de deux cadres de ruches secoués au-dessus d'eux. Les Abeilles et les reines utilisées étaient de la variété *ligustica*.

Opérations. — Nous n'avons pratiqué ici que la technique décrite précédemment par Darchen (3), une opération avec anesthésie à l'éther. Cependant, dans la plupart des cas, nous avons complété l'ablation du dard par celle d'une mandibule (Böttcher) (4). Les opérations sont extrêmement faciles et peuvent être effectuées par une seule personne à condition de se munir de ciseaux fins et pointus (ciseaux d'ophtalmologiste), de petites pinces et surtout d'une loupe binoculaire frontale. On saisit le dard à l'aide de la pince et l'on coupe l'extrémité du dard près de la pince. On maintient ensuite la reine à l'intérieur des trois premiers doigts, la tête tournée vers soi. Les ciseaux suffisent pour saisir et couper la pointe d'une mandibule. Notons que l'opération serait plus longue mais plus facile avec l'appareil à insémination de Roberts et Mackensen (5).

Expériences. — *Expérience n° 1.* — 2 à 20 reines vierges sans dard étaient logées dans des cagettes avec quelques dizaines d'Abeilles nouveau-nées. Elles ne vécurent ensemble pas plus de 24 h, car elles se jetèrent les unes sur les autres, essayèrent de piquer leurs voisines, broyèrent les ailes, les pattes, les antennes des reines qui se trouvaient sous elles. A la fin, toutes les reines furent blessées mortellement.

Expérience n° 2. — Nous avons effectué les mêmes expériences qu'en (1) tout en privant les reines d'une partie d'une mandibule. Celles-ci vécurent ensemble sans difficulté et les combats cessèrent lentement.

Expérience n° 3. — Deux cagettes furent peuplées chacune d'une dizaine de reines sans dard et sans l'extrémité d'une des mandibules, de jeunes ouvrières extraites d'une ruche à l'extérieur du laboratoire. Les reines cohabitèrent tranquillement.

Expérience n° 4. — Mêmes expériences que les précédentes, mais les Abeilles, un peu plus vieilles, détruisirent les reines les unes après les autres.

Expérience n° 5. — Une reine sans dard fut déposée directement dans plusieurs ruchettes avec des Abeilles nouveau-nées extraites de plusieurs cadres de couvain. La plupart d'entre elles furent pillées par les Abeilles des ruches voisines. Seules, deux d'entre elles gardèrent leur unique reine qui fut fécondée quelque temps après. Elles pondirent normalement.

Expérience n° 6. — Une ou deux reines sans dard et sans une partie d'une mandibule furent insérées au moyen de cagettes d'introduction dans neuf ruchettes contenant un cadre de couvain, du miel, du pollen et la jeune population de deux cadres d'une ruche moyenne. Il y eut : 1° beaucoup de colonies détruites par le pillage; 2° une très mauvaise acceptation des reines, moins de 50 %; 3° dans les ruches à deux reines, une d'entre elles fut tuée; 4° trois d'entre elles furent fécondées normalement; cependant, après la ponte des premiers œufs, elles disparurent pour laisser place à une jeune reine que les ouvrières commencèrent à élever dans une cellule royale.

Discussion. — 1° Il semble donc déjà que la rivalité entre les reines vierges soit beaucoup plus grande que celle des reines fécondes entre elles. Cependant, cette rivalité va elle aussi en diminuant si l'on a mis les reines dans l'impossibilité de se nuire par une opération.

2° A la suite des mauvaises acceptations des reines vierges dans les cagettes (expérience n° 4) et dans les ruchettes (expérience n° 6), il est bon de rappeler les travaux de Pain [6] sur l'attractivité des reines vierges qui apparaît assez tardivement (quelquefois après 3 ou 7 jours lorsqu'elles sont seules, quelques heures lorsqu'elles sont entourées d'un nombre plus ou moins grand d'Abeilles). Dans nos expériences, les reines étaient opérées après leur naissance et introduites immédiatement dans les petites colonies. Il aurait fallu certainement les laisser plusieurs jours en présence de très

jeunes Abeilles afin de faciliter leur acceptation dans les ruchettes au moment des expériences.

3° Nous avons vu aussi que nos reines opérées pouvaient être fécondées et pondre normalement.

4° Enfin, nous sommes actuellement dans l'impossibilité d'expliquer l'extermination des reines ou bien leur remplacement aussitôt après la fécondation et les premières pontes. Furent-elles considérées par les ouvrières comme des reines normales ? Cependant, la ponte semblait régulière et les constructions se développaient rapidement. Avec Butler (7) peut-on supposer qu'à la suite de l'ablation d'une mandibule la quantité de substance royale était insuffisante? Nous en doutons un peu, car les colonies étaient très petites, d'autant plus que dans des colonies à plusieurs reines fécondes possédant leurs mandibules intactes nous observons des phénomènes assez semblables [Lensky, Darchen (8), (9)].

Résumé. — Nous pouvons donc rassembler les résultats de cette Note dans le résumé suivant : 1° les ablations des dards ou bien des dards et des mandibules des reines réussissent très bien; 2° la cohabitation des reines sans dard est très mauvaise dans un espace réduit (une cagette Liebefeld); 3° elle est parfaite lorsqu'une partie d'une mandibule a été sectionnée à moins que les jeunes Abeilles qui cohabitent avec elles ne les détruisent les unes après les autres; 4° la fécondation de telles reines opérées est possible; 5° cependant, leur élimination aussitôt après la ponte pose un problème.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 934.

(2) L. E. Snelgrove, *The Introduction of Queen Bees*, I. Snelgrove, Bleadon, 1948, 205 pages.

(3) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 203.

(4) *Imkerfreund*, 6, 1951, p. 415-416.

(5) *U. S. D. A.-ET.*, 250, 1948.

(6) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3211.

(7) *Bee World*, 40, 1959, p. 269-275.

(8) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1778.

(9) *In extenso* dans *Insectes Soc.* (sous presse).

(*Laboratoire d'Éthologie expérimentale, Bures-sur-Yvette, Faculté d'Agriculture de Rehovot, Israël.*)

GÉNÉTIQUE BIOCHIMIQUE. — *Effet de l'induction enzymatique sur le taux de synthèse d'un RNA messager spécifique chez E. coli* (1). Note (*) de MM. **Giuseppe Attardi, Shiro Naono, François Gros, Sydney Brenner** et **François Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'induction des enzymes impliquées dans l'utilisation du galactose ou du lactose par *E. coli* est accompagnée d'un accroissement du taux de synthèse des RNA messagers spécifiques correspondants, qui sont décelés par formation d'hybrides RNAm-DNA.

On admet que la régulation de la synthèse des protéines intervient au niveau du matériel génétique en déterminant le taux de production de RNA messager (RNAm) (2). Cette hypothèse est étayée par des expériences montrant que le taux de synthèse du RNAm total peut être, soit accru, soit décru, de façon décelable lorsque la synthèse d'une fraction notable des protéines formées est induite ou réprimée (3). La validité de cette hypothèse ne peut toutefois être démontrée que par l'étude du RNAm spécifique d'un système inductible. Nous avons étudié le système d'enzymes utilisant le galactose chez *E. coli*. La synthèse de ces enzymes, qui est induite par le galactose ou le D-fucose, est gouvernée par trois gènes de structures adjacents formant un opéron (4). Le DNA de cet opéron (DNA gal) peut être purifié grâce à sa propriété d'être incorporé dans certains variants (λdg) du phage λ. Les expériences ont consisté à marquer le RNAm d'une culture non induite et celui d'une culture induite par le fucose, à les purifier, puis à les mettre en présence de DNA dénaturé de λdg et à comparer la quantité d'hybrides spécifiques DNA-RNAm (5) formés dans les deux cas. A titre de témoin, les expériences ont été répétées avec du DNA de phage λ normal qui ne contient pas l'opéron galactose.

E. coli K 12, Hfr H a été cultivé pendant plus de quatre générations dans un milieu contenant du D-fucose, du glycérol et une faible concentration de phosphore. Le RNAm a été marqué par addition de radiophosphore ^{32}P pendant une durée correspondant à 0,3-0,7 % du temps de génération. Les bactéries ont été broyées à l'alumine en présence de 10^{-2} M Mg^{++}. L'extrait, traité par la DNase, a été centrifugé et après extraction par le phénol, le RNAm a été purifié sur gradient de saccharose. Le RNAm ainsi préparé forme une fraction apparemment homogène dont la constante de sédimentation est d'environ 8-10 S. Le RNAm de bactéries non induites a été préparé de façon identique à partir de cultures contenant du glycérol ou du glucose, mais pas de fucose. Le phage λdg a été purifié sur un gradient de densité de CsCl. Le DNA a été extrait par le phénol, précipité par l'éthanol et redissous dans une solution 0,15 M ClNa, 0,015 M citrate de sodium. Comme témoin, le DNA d'une suspension de phage λ normal a été préparé de façon identique. Pour les expériences

d'hybridation, le DNA dénaturé par la chaleur, du phage λdg (ou λ) a été mélangé avec le RNAm (de cultures induites ou non induites) dans une solution 0,3 M ClNa, 0,03 M citrate de sodium. Le mélange a été maintenu pendant 1 h à 50°C, puis 14 h à 40°C, puis abandonné à un refroidissement lent jusqu'à 25°C. On opère chaque fois en présence d'un grand excès de DNA gal. Les hybrides RNAm-DNA ont été séparés du RNAm libre, par centrifugation dans un gradient de densité de CsCl, puis traités par la RNase dans des conditions précises. La quantité de radioactivité des hybrides résistant à la RNase a alors été mesurée. Sur le tableau, on peut voir que :

1° Dans les deux expériences, la radioactivité associée au DNA ne diffère pas de façon significative, qu'on considère les mélanges DNA λdg + RNAm de cultures non induites ou DNA λ + RNAm de cultures induites. Ceci indique qu'il existe des hybrides non spécifiques représentant des associations entre le DNA de λ et le RNAm d'*E. coli*. Ce résultat reflète peut-être la présence, dans le chromosome d'*E. coli*, d'un segment homologue d'une région du chromosome λ, en relation avec la capacité de λ de se fixer comme prophage sur le chromosome bactérien et d'incorporer l'opéron galactose.

2° Avec le DNA de λdg, la radioactivité fixée, par unité de densité optique à 260 mμ, est beaucoup plus importante pour le RNAm des cultures induites que pour celui des cultures non induites. Une fois soustraite la contribution du DNA de λ, la quantité d'hybrides formés avec λdg est sept fois plus élevée avec le RNAm de cultures induites que pour le RNAm de cultures non induites en glycérol, alors qu'elle est presque nulle avec le RNAm des cultures non induites en glucose. Ces différences correspondent sensiblement à celles observées dans le taux de synthèse de la galactokinase dans ces différentes conditions ([4]).

Dans ces expériences, le temps d'exposition des bactéries au ^{32}P est très court par rapport à la durée de vie moyenne du RNAm bactérien (3 ou 4 % du temps de génération) ([6]). Les quantités relatives de radioactivité fixée spécifiquement par le DNA gal reflètent donc l'effet de l'induction sur le taux relatif de synthèse du RNAm gal plutôt que sur sa concentration à l'état stable. On peut donc conclure que l'induction de la synthèse des enzymes du métabolisme du galactose s'accompagne d'une élévation du taux de synthèse du RNAm par l'opéron galactose. Dans des expériences analogues, la production de RNAm par l'opéron lactose a été étudiée par hybridation du RNAm de cultures induites par un β-galactoside, ou non induites, avec le DNA de l'épisome *FLac*, extrait de *Serratia/FLac*⁺. Dans quatre expériences, l'activité spécifique des hybrides résistant à la RNase s'est trouvée plus élevée avec le RNAm de bactéries induites qu'avec celui de bactéries non induites. Les écarts observés sont cependant plus faibles que dans le cas du galactose, l'épisome *FLac* ayant vraisemblablement incorporé, outre l'opéron lactose, d'autres gènes d'*E. coli*.

En conclusion, ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle l'induction de la synthèse enzymatique agit au niveau du DNA en déterminant le taux de transcription des gènes de structure en RNAm.

Hybrides spécifiques formés entre DNA *du phage* λdg *ou du phage* λ, *et* RNAm *de cultures induites par du fucose ou non induites.*

Exp. n°	Mélange.	DO^{260} totale (*).	CPM totaux (*).	CPM/unité DO^{260}.	CPM/unité DO^{260} après correction pour la la contribution du DNAλ.
1.	DNAλdg + RNAm de culture induite (glycérol + fucose).	0,96	267	278	151
	DNAλdg + RNAm de culture non induite (glucose).....	0,85	108	127	10
	DNAλ + RNAm de culture induite................	1,28	150	117	–
2.	DNAλdg + RNAm de culture induite (glycérol + fucose).	2,03	1,222	602	353
	DNAλdg + RNAm de culture non induite (glycérol).....	2,07	627	303	54
	DNAλdg + RNAm de culture non induite (glucose).....	2,16	490	227	0
	DNAλ + RNAm de culture induite................	1,44	359	249	–

(*) Les mesures de DO et de radioactivité concernent la fraction du gradient de densité correspondant au DNA.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation », du Fonds de Développement de la Recherche Scientifique et Technique et du Commissariat à l'Énergie Atomique.

(2) F. Jacob et J. Monod, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 318.

(3) H. H. Hiatt, F. Gros et F. Jacob, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(4) G. Buttin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1233.

(5) B. D. Hall et S. Spiegelman, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 47, 1961, p. 137.

(6) C. Levinthal, A. Keynan et A. Higa, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington (sous presse).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Modifications des lipoprotéines sériques sous l'action des protéases pancréatiques.* Note (*) de MM. **Jacques R. Canal** et **Maurice L. Girard**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'action des protéases pancréatiques sur les lipoprotéines sériques, étudiée au moyen de méthodes électrophorétiques et immunologiques, montre, entre les fractions rapides et lentes, une dissociation marquée des propriétés antigéniques et estérasiques, ainsi qu'une modification progressive des caractères physiques conduisant à l'éthérosolubilité de la fraction lipidique initialement liée aux protéines.

1. L'étude des modifications des lipoprotéines sériques a apporté de précieux renseignements sur la force des liaisons qui unissent les lipides aux protéines, les rendent solubles dans l'eau et inextractibles à l'éther. Un certain nombre d'agents tels que l'alcool, les détergents, le froid, provoquent la rupture de ces liaisons et permettent à l'éther d'extraire une quantité notable des lipides initialement liés.

L'action des enzymes protéolytiques a été moins fréquemment étudiée, car la présence d'inhibiteurs dans le sérum ([1]) rend la protéolyse de ce dernier difficile ([2]). Toutefois, l'atténuation par la chaleur des anti-enzymes et l'utilisation de protéases plus actives, bien qu'encore impures, ont permis de rendre l'attaque enzymatique du sérum presque totale ([3]), sans toutefois la conduire à un stade tel que l'extraction de lipides soit possible par l'éther ([4]). La résistance observée a été attribuée au rôle protecteur exercé par les lipides sur les protéines auxquelles ils sont liés ([5]).

Il était intéressant de vérifier si cette protection s'exerçait de façon identique sur toutes les lipoprotéines du sérum ou préférentiellement sur certaines d'entre elles.

2. Pour mener à bien cette étude, il paraissait commode de s'adresser aux diverses fractions lipoprotéiniques, une fois isolées du sérum. Mais, ces fractions, non seulement sont difficiles à obtenir dans un état de pureté convenable, mais encore se montrent, après isolement, particulièrement fragiles. Elles se dénaturent en effet spontanément, et abandonnent à l'éther une proportion notable de leurs lipides ([6]).

C'est pourquoi nous avons préféré étudier la protéolyse des lipoprotéines au sein du sérum, en prenant soin d'éviter toute dénaturation qui ne soit pas due à l'action des protéases.

Ainsi, le sérum normal, conservé aseptiquement à + 4°C pendant 4 jours au maximum, ne subit aucun traitement destiné à affaiblir les antiprotéases.

Les enzymes sont soit des préparations hautement purifiées de trypsine ou de chymotrypsine, soit des préparations brutes renfermant la totalité des protéases pancréatiques. Les quantités mises en œuvre dépendent, pour chaque sérum, de l'activité inhibitrice des antiprotéases.

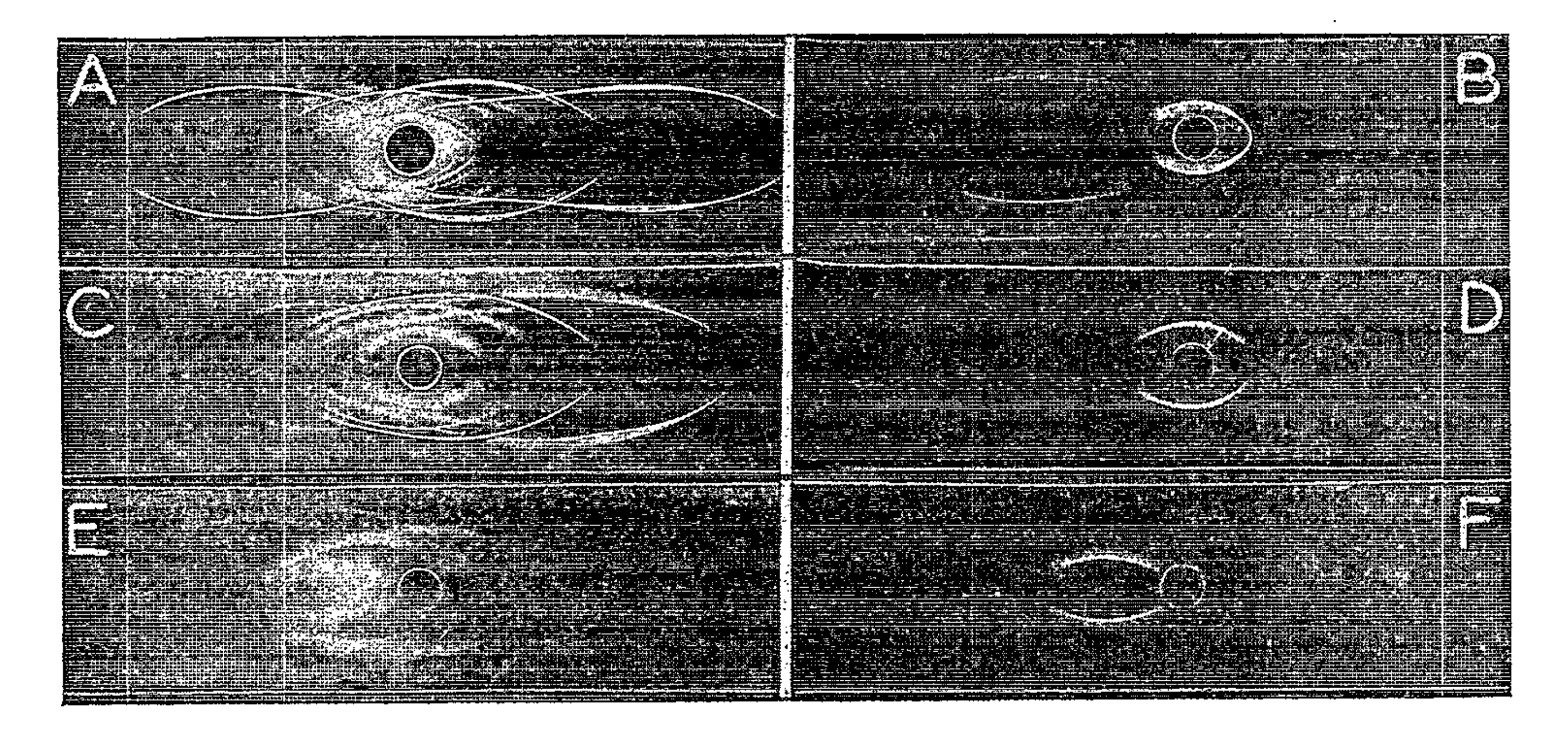
La protéolyse est conduite au pH du sérum, à des températures allant de + 4 à + 37°C. Elle est bloquée à + 4°C par addition de l'inhibiteur pancréatique de Kunitz ou de diisopropylfluorophosphate.

Les effets de l'action enzymatique sont suivis grâce à l'électrophorèse de zone sur papier ou sur gélose et à des méthodes immunologiques (immuno-électrophorèse, double diffusion en gélose), faisant appel à des sérums d'animaux immunisés contre une lipoprotéine déterminée ou contre l'ensemble des protéines du sérum. On caractérise les lipoprotéines, après séparation électrophorétique suivie ou non d'analyse immunologique, grâce à la coloration des lipides par le noir Soudan et à la mise en évidence des propriétés estérasiques par hydrolyse de l'acétate de β-naphtyle, en présence d'inhibiteurs des autres estérases sériques [7].

3. *Résultats*. — Les différentes lipoprotéines n'opposent pas une résistance identique à l'action des protéases, comme le prouvent les modifications suivantes intéressant les propriétés antigéniques, enzymatiques, la mobilité électrophorétique et le taux d'extractibilité à l'éther.

1° Les lipoprotéines rapides, bien que renfermant près de 35 % de lipides, sont parmi les premières protéines du sérum à perdre la possibilité de réagir avec leurs anticorps spécifiques (*fig.* 1 D). A ce stade, la majorité des protéines, ainsi que les lipoprotéines lentes, restent encore nettement révélées par immuno-électrophorèse (*fig.* 1 C).

Les lipoprotéines lentes, riches en lipides (80 % environ), résistent à une protéolyse avancée dénaturant la presque totalité des protéines du sérum (*fig.* 1 F et 1 E); une action prolongée des enzymes protéolytiques est nécessaire pour détruire leur motif antigénique.



Immunoélectrophorèse du sérum soumis à l'action de 3 mg/ml de trypsine à 37°C.
A et B, avant protéolyse; C et D, après 5 mn; E et F, après 6 h.
Diagrammes révélés par l'antisérum n° 224 Pasteur,
colorés par le noir amide (A, C, E) et le noir Soudan (B, D, F).

2° L'activité estérasique des lipoprotéines disparaît sous l'action des protéases, les lipoprotéines rapides perdant ce caractère avant les lipoprotéines lentes. Cependant les propriétés enzymatiques ne sont pas affectées par la destruction du motif antigénique. Cette dissociation implique vraisemblablement que les deux caractères soient portés par des sites différents de la copule protéique.

3° Si la disparition des propriétés antigéniques et estérasiques témoigne d'une activité comparable de la trypsine et de la chymotrypsine, qui scindent pourtant des liaisons peptidiques différentes, par contre, les variations de mobilité électrophorétique, au cours de la protéolyse, soulignent des divergences entre l'action de ces deux enzymes :

— l'attaque trypsique, dans un premier temps, augmente la mobilité de toutes les lipoprotéines. L'accélération porte d'abord sur les fractions rapides, qui migrent alors en avant de l'albumine et non plus en α_1, puis sur les lipoprotéines lentes, qui présentent alors sur papier une mobilité α_2 et non plus β. Une protéolyse plus poussée provoque ensuite le ralentissement progressif de toutes les lipoprotéines et conduit à des fractions soudanophiles peu mobiles;

— l'attaque par la chymotrypsine ne provoque pas l'accélération observée dans le cas de la trypsine; les lipoprotéines se trouvent ralenties dès les premiers stades et rendues peu mobiles.

4° On constate que ces fractions de faible mobilité disparaissent des électrophorégrammes, si l'on soumet à l'action de l'éther du sérum ayant atteint ce stade de protéolyse. La proportion de lipides extraits est toutefois fonction de la nature de l'enzyme utilisée : la trypsine, dans nos conditions opératoires, ne permet pas l'extraction de plus de la moitié des lipides sériques; la chymotrypsine, plus active, en libère 70 % environ. L'action simultanée de ces deux enzymes se montre insuffisante pour détacher la totalité des lipides. Cependant, la protéase pancréatique, riche en peptidases, conduit la protéolyse à un stade suffisamment avancé pour rendre la totalité des lipides solubles dans l'éther, y compris les phospholipides, toujours présents même quand le pourcentage d'extraction est relativement faible.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(1) L. CAMUS et E. GLEY, *C. R. Soc. Biol.*, 4, 1897, p. 825.
(2) G. SANDOR, *Thèse Doctorat Sciences*, Paris, 1934.
(3) F. TAYEAU, G. M. BUFFE et J. BRETON, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 29, 1947, p. 671.
(4) J. BLASS, M. MACHEBŒUF, P. SPRINGELL et F. TAYEAU, *Ann. Inst. Pasteur*, 77, 1949, p. 588.
(5) F. TAYEAU et J. BRETON, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 29, 1947, p. 677.
(6) J. AVIGAN, *J. Biol. Chem.*, 226, 1957, p. 957.
(7) J. URIEL, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 104.

(*Laboratoire de Chimie appliquée à l'Expertise, Faculté de Pharmacie, et Hôpital Lariboisière, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Comportement électrophorétique de la caséine humaine.* Note (*) de MM. **Charles Alais** et **Pierre Jollès** [1], présentée par M. Georges Champetier.

Étude du comportement électrophorétique de la caséine humaine sur acétate de cellulose. Comparaison avec la caséine entière et la caséine α de vache.

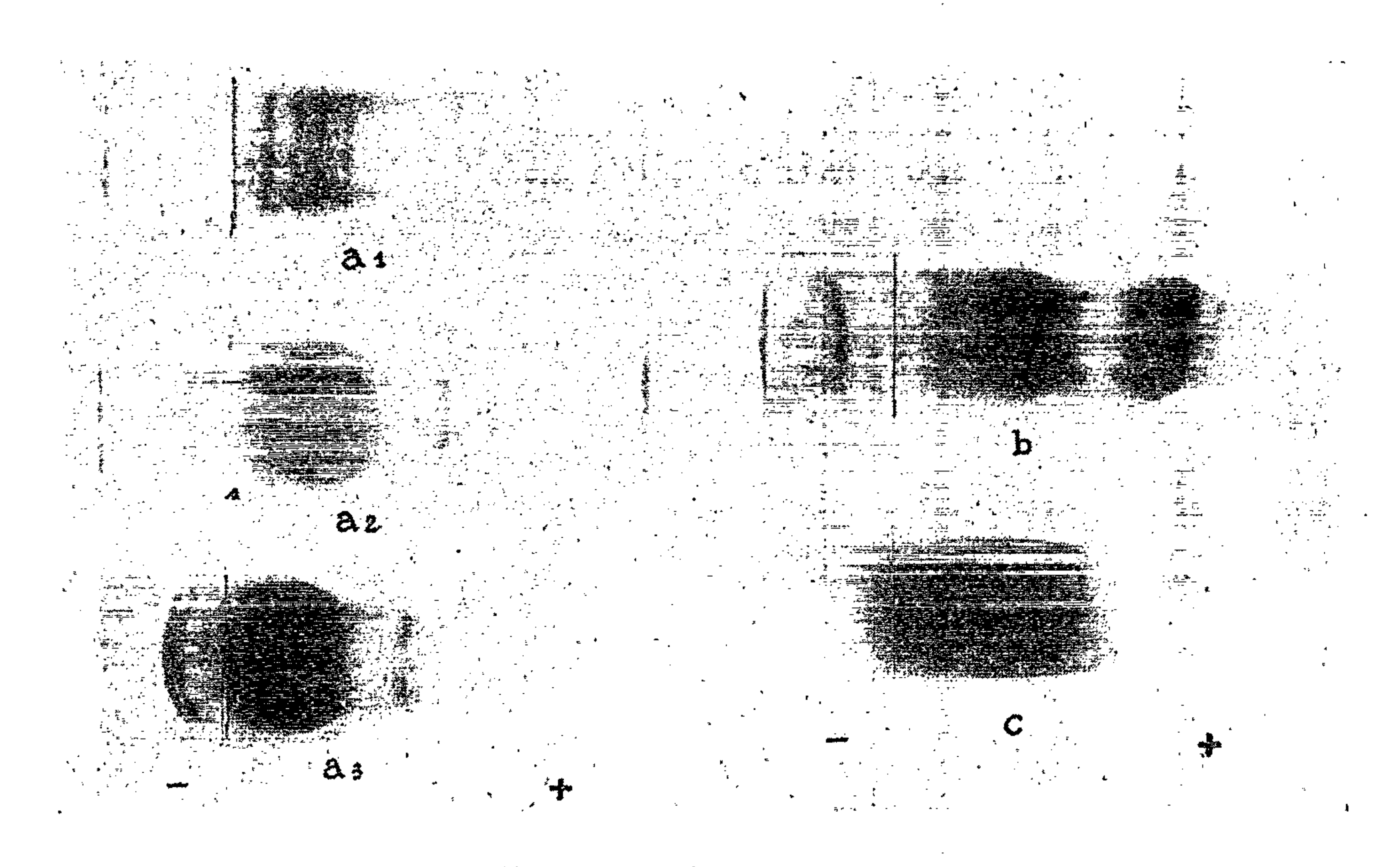
Les études concernant la composition de la caséine humaine sont peu nombreuses. La séparation de cette protéine (ou mélange de protéines) à partir du lait de femme est plus difficile qu'à partir du lait des ruminants. Nous avons précédemment indiqué la composition en acides aminés et en glucides de la caséine humaine [2]. Mellander [3] a montré que la caséine humaine est hétérogène; comme avec la caséine de vache, il a observé la présence des deux composants électrophorétiques α et β (selon Tiselius). Derrien et coll. [4] ont confirmé l'hétérogénéité par l'étude de la solubilité.

Nous avons préparé à quatre reprises de la caséine humaine à partir de laits de mélange, provenant d'un lactarium, traités quelques heures après la récolte [5]. Avant la précipitation à pH 4,6, le lait est écrémé puis dialysé 40 h contre de l'eau à 2° .En omettant la dialyse, la précipitation est difficile. La caséine est lavée par le tampon acétate 0,1 N, pH 4,6; puis par l'eau distillée, l'alcool absolu et l'éther ordinaire. Il est à noter que l'alcool dissout une partie relativement importante des substances précipitées à pH 4,6, ce qui ne se produit pas dans le cas de la caséine de vache. Le liquide de lavage alcoolique contient une substance jaune peu soluble dans l'éther et insoluble dans l'eau. Le rendement moyen est de 4,8 g/l en caséine brute; la perte au cours du lavage est de 37 %.

L'analyse chimique de la caséine lavée a donné les résultats suivants (en pour-cent du poids sec) : azote, 14,8; phosphore, 0,45; sucres réducteurs, 2,5; osamine, 2,2; acide sialique, 0,8; dosés respectivement par les méthodes de Kjeldahl (micro), de Bamann et coll. [6], de Schultze [7], de Rondle et Morgan [8] et de Warren [9]. Par la technique chromatographique décrite par Svennerholm [10] nous avons identifié l'acide N-acétylneuraminique: l'acide N-glycolylneuraminique est absent. La partie non peptidique forme 6,7 % de la substance sèche, soit deux fois plus que dans la caséine entière de vache (3,3 %). Comme la partie peptidique [2] forme 80 %, il y a un déficit de 13 % environ dans le bilan analytique. Ce fait a déjà été signalé pour d'autres glycoprotéines [11].

Nous avons soumis la caséine humaine, comparativement à la caséine de vache, à l'électrophorèse sur papier et sur acétate de cellulose. Nous avons utilisé le tampon à l'urée proposé par Aschaffenburg [12]. Sur le papier la séparation n'est pas nette. Sur l'acétate de cellulose on obtient un nombre

relativement élevé de lignes et de taches, comme le montre la figure. Nous présentons trois diagrammes obtenus avec trois concentrations différentes de la caséine humaine (a_1, a_2, a_3); on peut dénombrer environ dix fractions se différenciant par leur mobilité. Deux lignes apparaissent du côté du pôle négatif, dans la position qu'occupe la caséine γ du lait de vache. Du côté du pôle positif, l'image fournie par la caséine humaine est très différente de celle fournie par la caséine de vache (b); on ne constate aucune concordance entre les différentes bandes. Avec cette dernière



Diagrammes d'électrophorèse sur acétate de cellulose.
Tampon à l'urée, pH 7,05, 250 V, 2 h.
a_1, a_2, a_3, caséine humaine (solution à 2,5, 10 %); b, caséine de vache (10 %); c, caséine $\varkappa$ (de vache) (10 %). (Appareil Acetophor-Pleuger.)

on observe deux zones bien distinctes correspondant au groupe α (le plus rapide) et au groupe β. Avec la caséine humaine un seul groupe de taches denses apparaît, ayant une mobilité moyenne faible; cependant, l'existence d'une zone diffuse suggère la présence d'un composant comparable à la caséine $\varkappa$ de vache. Cette dernière, en effet, se caractérise par la formation de taches étirées, mal délimitées (c).

La présence éventuelle dans la caséine humaine d'une « fraction $\varkappa$ » est un point important à élucider, étant donné ce qu'on sait sur les propriétés particulières de la caséine $\varkappa$ de vache [(13), (14)], qui est le substrat de la présure au cours de la réaction enzymatique précédant la coagulation. Les résultats que nous avons obtenus (2) suggèrent que la caséine humaine contient elle aussi une fraction sensible à la présure. Elle diffère cependant nettement de la caséine de vache par les particularités de sa précipitation à pH 4,6, par sa teneur plus élevée en glucides, par sa composition en acides aminés et par son comportement électrophorétique.

(*) Séance du 22 octobre 1962.
(1) Avec la collaboration technique de M. Ly Quan Le.

(2) C. ALAIS et P. JOLLÈS, *Nature*, 1962 (sous presse).
(3) O. MELLANDER, *Upsala Läkareförenings*, 52, 1947, p. 107.
(4) Y. DERRIEN, J. LIARDET et J. ROCHE, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 656.
(5) Mme Bertrand (École de Puériculture, Paris) nous a fourni le lait humain.
(6) E. BAMANN, E. NOVOTNY et L. ROHR, *Chem. Ber.*, 81, 1948, p. 438.
(7) H. E. SCHULTZE, R. SCHMIEDTBERGER et R. HAUPT, *Biochem. Z.*, 329, 1958, p. 490.
(8) C. J. RONDLE et W. I. J. MORGAN, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 586.
(9) L. WARREN, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1971.
(10) E. SVENNERHOLM et L. SVENNERHOLM, *Nature*, 181, 1958, p. 1154.
(11) A. GOTTSCHALK et D. H. SIMMONDS, *Biochim. Biophys. Acta*, 42, 1960, p. 141.
(12) R. ASCHAFFENBURG, *Nature*, 192, 1961, p. 431.
(13) P. JOLLÈS, C. ALAIS et J. JOLLÈS, *Arch. Biochem. Biophys.*, 98, 1962, p. 56.
(14) C. ALAIS et P. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 315.

(*Station Centrale de Microbiologie et Recherches Laitières,*
Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise
et *Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences,*
96, boulevard Raspail, Paris.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Séparation des acides ribonucléiques ribosomique et soluble de levure par filtration sur gel de dextrane.* Note (*) de MM. **Guy Dirheimer**, **Jacques-Henry Weil** et **Jean-Pierre Ebel** ([1]), présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

La filtration sur gel de dextrane (Sephadex G 200) permet de fractionner rapidement et quantitativement un RNA total de levure en ses constituants ribosomique et soluble.

L'utilisation de gels de dextrane type Sephadex ([9]) pour la séparation de substances de dimensions moléculaires différentes a été préconisée pour la première fois par Porath et Flodin ([2]) et a reçu, depuis, de nombreuses applications. Dans le domaine des acides nucléiques, Gelotte ([3]) a fractionné un mélange d'acides nucléiques, d'oligonucléotides, de nucléosides-phosphates et d'acide adénylique par filtration sur Sephadex G 25; Zadrozil et coll. ([4]) ont séparé sur Sephadex G 50 un mélange contenant un acide ribonucléique, un tétranucléotide et de l'acide adénylique, alors que Bosch et coll. ([5]) n'ont pas réussi à séparer sur Sephadex G 75 les acides ribonucléiques ribosomiques (RNA) des acides ribonucléiques solubles (s-RNA). Ces résultats nous ont incités à essayer d'utiliser des gels plus poreux, tels que le Sephadex G 200 pour séparer les différents RNA.

Un RNA total a été préparé par la méthode au dodécylsulfate-phénol de Monier et coll. ([6]) à partir de levure de boulangerie *Saccharomyces cerevisiæ*, récoltée pendant la phase de croissance logarithmique. Il a été soumis à la sédimentation dans un gradient linéaire de concentration de saccharose selon la technique de Gros et coll. ([7]) et a donné le diagramme de la figure 1 *a*, où l'on reconnaît trois pics dont les deux premiers correspondent aux fractions ribosomiques de haut poids moléculaire et le troisième à la fractionsoluble de faible poids moléculaire. Le RNA ribosomique a été isolé à partir de ce RNA total de levure par précipitation avec NaCl 4 M; il a donné à la sédimentation dans un gradient de saccharose le diagramme de la figure 1 *b*. Un s-RNA exempt de toute fraction ribonucléique ribosomique a été préparé à partir de la levure par la méthode de Monier, Stephenson et Zamecnik ([8]), suivie d'un passage sur colonne de DEAE-cellulose ([10]). Ce s-RNA a donné à la sédimentation dans un gradient de saccharose le diagramme de la figure 1 *c*.

Pour la préparation des colonnes de gel de dextrane, le Sephadex G 200 a été mis en suspension et agité dans NaCl 0,05 M. Après sédimentation, les particules les plus légères ont été éliminées. La suspension résiduelle a été introduite dans une colonne de 32 mm de diamètre. Le lit de Sephadex avait une hauteur de 420 mm. Le gel a été équilibré à + 4°C contre une solution de NaCl 0,05 M. Le RNA dissous dans NaCl 0,05 M a été déposé

au sommet de la colonne et élué à + 4°C par NaCl 0,05 M, le débit étant de 10 ml/h pour une pression hydrostatique de 50 cm et les fractions recueillies étant de 3 ml. Le dosage du RNA a été réalisé par mesure de la densité optique à 260 mμ.

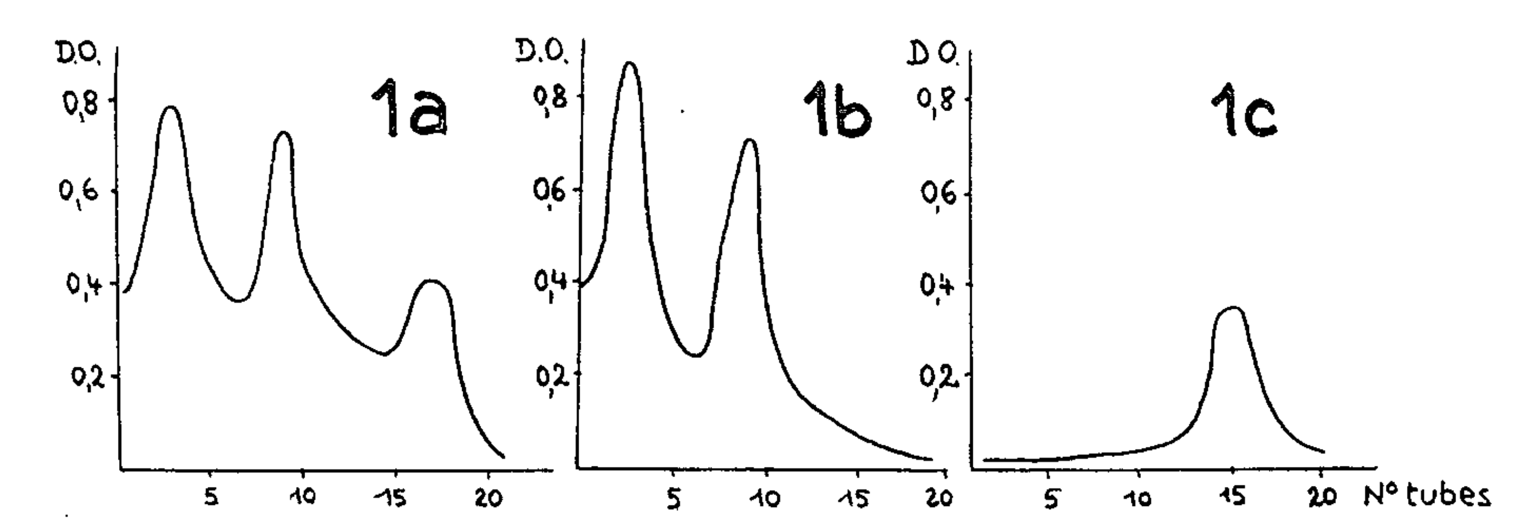


Fig. 1. — Sédimentation dans un gradient de concentration de saccharose de divers acides ribonucléiques de levure.
1 *a*, RNA total; 1 *b*, RNA ribosomique; 1 *c*, s-RNA.

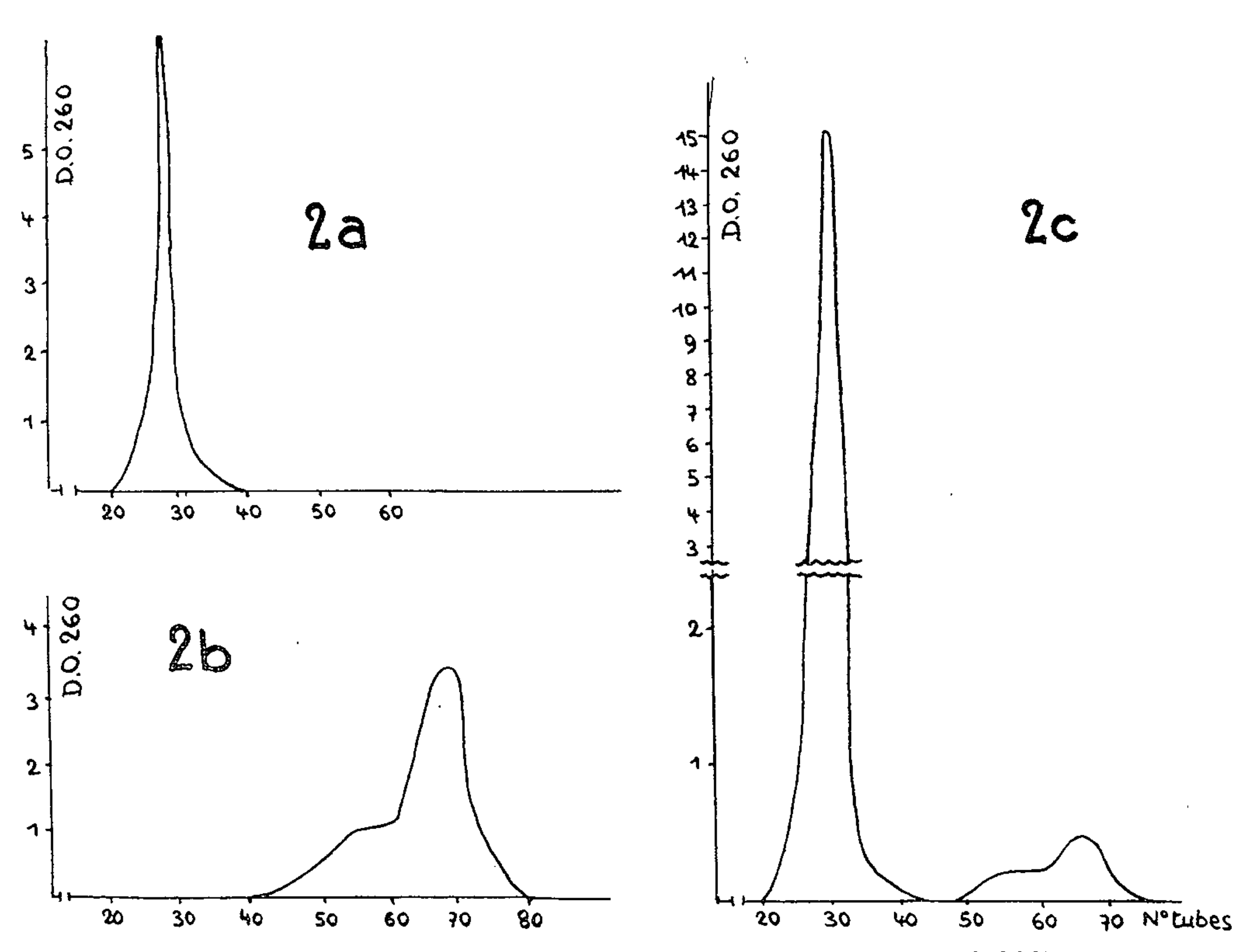


Fig. 2. — Filtration sur gel de dextrane (Sephadex G 200) de divers RNA de levure.
2 *a*, RNA ribosomique; 2 *b*, s-RNA; 2 *c*, RNA total.

L'application de la technique précédente à 3 mg d'un RNA ribosomique conduit à l'élution, entre la 20e et la 40e fraction, d'un seul pic, comme le montre la figure 2 *a*. 3 mg de s-RNA traités de la même façon donnent un pic élué entre la 40e et la 84e fraction et présentant un début de résolu-

tion en deux composants (*fig.* 2 *b*). Enfin, 10 mg du RNA total de levure fractionnés sur Sephadex G 200 donnent deux pics bien distincts, élués le premier entre la 20e et la 42e fraction et le second entre la 48e et la 76e fraction (*fig.* 2 *c*), Le premier pic correspond à 92,3 % et le second à 7,7 % du RNA mis sur la colonne. Ces deux composants ont été analysés par sédimentation dans un gradient de saccharose. Les effluents contenus dans les tubes 20 à 42 réunis donnent le diagramme de la figure 1 *b* et sont donc constitués par des RNA de haut poids moléculaire de type ribosomique. Les fractions provenant des tubes 48 à 76, réunies et concentrées par lyophilisation, donnent par contre le diagramme de la figure 1 *c*, correspondant à celui d'un s-RNA; elles en ont encore d'autres propriétés : non dialysables, elles sont par ailleurs adsorbées sur une colonne de DEAE-cellulose [10] équilibrée avec un tampon Tris [10]-HCl 0,05 M de pH 7,6 et en sont éluées par NaCl M dans ce même tampon.

En conclusion, la filtration sur gel de dextrane (Sephadex G 200) permet de séparer rapidement et quantitativement un mélange de RNA ribosomique et soluble en ses deux constituants. Une filtration sur un gel plus poreux permettrait peut-être la séparation de la fraction ribosomique en ses deux sous-fractions mises en évidence par sédimentation dans un gradient de saccharose (*fig.* 1 *b*).

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Annelyse Gugumus.

(2) J. Porath et P. Flodin, *Nature*, 183, 1959, p. 1657.

(3) B. Gelotte, *Naturwiss.*, 48, 1961, p. 554.

(4) S. Zadrazil, Z. Sormova et F. Sorm, *Collection czech. chem. commun.*, 26, 1961, p. 2643.

(5) L. Bosch, G. Van der Wende, M. Slmyser et H. Bloemendal, *Biochim. Biophys. Acta*, 53, 1961, p. 44.

(6) R. Monier, S. Naono, D. Hayes, F. Hayes et F. Gros, *J. Mol. Biol.*, (5, 1962, p. 311).

(7) F. Gros, H. Hiatt, W. Gilbert, C. G. Kurland, R. W. Risebrough et J. D. Watson, *Nature*, 190, 1961, p. 581.

(8) R. Monier, M. L. Stephenson et P. C. Zamecnik, *Biochim. Biophys. Acta*, 43, 1960, p. 1.

(9) Commercialisé par Pharmacia, Uppsala (Suède).

(10) RNA, acide ribonucléique; s-RNA, acide ribonucléique soluble; Tris, trihydroxyméthylaminométhane; DEAE,-cellulose, diéthylaminoéthylcellulose.

(*Institut de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude sur la part du cycle des pentoses dans la dégradation du glucose par le tissu aortique.* Note (*) de M. **Paul Mandel** et Mme **Éliane Kempf**, présentée par M. René Fabre.

L'étude de la dégradation du glucose-$^{14}C_6$ et du glucose-$^{14}C_1$ par l'intima et la média d'aortes de bovidés montre que le $^{14}CO_2$ libéré à partir du glucose-$^{14}C_1$ est, en moyenne, 4,5 fois plus élevé que celui produit à partir du glucose-$^{14}C_6$. Ceci indique une prédominance du cycle des pentoses par rapport au cycle d'Embden-Meyerhof-Krebs.

Poursuivant nos recherches sur le métabolisme des glucides de la paroi artérielle, il nous a paru intéressant de rechercher quelle est la part du cycle des pentoses dans la dégradation du glucose par l'intima et la média du tissu aortique *in vitro*. Des essais antérieurs nous ont permis de confirmer la présence d'une glucose-6-phosphate déshydrogénase et d'une acide-6-phosphogluconique déshydrogénase active dans le tissu artériel. Dans le but d'apprécier l'activité relative du cycle d'oxydation directe et du cycle d'Embden-Meyerhof-Krebs, nous avons incubé l'intima et la média de tissu aortique en présence du glucose-$^{14}C_1$ et du glucose-$^{14}C_6$ et déterminé la radioactivité du CO_2 dégagé.

Nos essais ont porté sur des aortes de bovidés adultes jeunes. Les artères prélevées immédiatement après le sacrifice des animaux sont rapidement nettoyées et plongées dans du NaCl 9 °/₀₀ glacé. L'intima et la média sont disséquées et découpées en minces coupes qui sont incubées dans des fioles de Warbourg en présence de 2,5 ml de milieu de Krebs-Ringer tamponné au bicarbonate auquel on ajoute soit du glucose-$^{14}C_1$, soit du glucose-$^{14}C_6$. Chaque fiole contenait, par millilitre de milieu de Ringer, 0,5 milligramme de glucose d'une activité spécifique de 0,1 μc par milligramme de glucose L'incubation a été suivie pendant 3 h à 37° en présence de O_2 avec agitation mécanique continue. Le CO_2 dégagé pendant l'expérience a été fixé sur le papier filtre imprégné de 0,15 ml de potasse à 40 % se trouvant au centre de la fiole. A la fin de l'incubation, les réactions sont bloquées par l'addition de 0,15 ml d'acide perchlorique concentré se trouvant dans le bras latéral de la fiole de Warbourg. On agite encore pendant 1 h pour libérer le CO_2 se trouvant dans le liquide de Ringer. Dans un deuxième temps, on déplace le CO_2 du carbonate de potassium qui imprègne le papier filtre par de l'acide sulfurique et on le recueille dans de l'hyamine. Ceci se fait dans une deuxième fiole de Warbourg, l'hyamine se trouvant au centre, le papier filtre avec le carbonate de potassium fixé dans la chambre périphérique et l'acide sulfurique dans le bras latéral; en versant l'acide sulfurique dans la chambre périphérique de la fiole, on provoque un dégagement du CO_2 qui est alors fixé par l'hyamine. On transvase ensuite quantitativement l'hyamine dans des fioles de comptage. La radio-

activité du CO_2 est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation liquide automatique « Tri-Carb de Packard Instruments » en présence de 2.5-diphénylooazole et de 1.4-bis-2-(5-phényloxazoly)-benzène dans le toluène.

Les résultats de nos essais sont consignés dans le tableau ci-contre.

Production de CO_2 par l'intima et media des aortes de bovidés à partir du C_1 de glucose-$^{14}C_1$ et du C_6 de glucose-$^{14}C_6$.

	A.	B.	A — B.	$\frac{A-B}{B}$.
Substrat	Glucose-$^{14}C_1$ (mμmol $^{14}CO_2$/g P. F.).	Glucose-$^{14}C_6$ (mμmol $^{14}CO_2$/g P. F.).		
Expérience 1	23,10	4,00	19,10	4,78
» 2	52,70	9,38	43,32	4,62
» 3	31,90	5,10	26,80	5,20
» 4	41,40	8,30	33,10	3,96

A, quantité de CO_2 radioactif libéré avec le substrat glucose-$^{14}C_1$.
B, quantité de CO_2 radioactif libéré avec le substrat glucose-$^{14}C_6$.

Dans ce tableau figurent les valeurs de $^{14}CO_2$ dégagé durant le même délai d'une part en présence de glucose-$^{14}C_1$, d'autre part en présence de glucose-$^{14}C_6$. Il est évident que le glucose-$^{14}C_1$ pénètre pour une part dans le cycle d'Embden-Meyerhof-Krebs fournissant du $^{14}CO_2$ par cette voie métabolique. Pour apprécier la quantité de $^{14}CO_2$ provenant de la décarboxylation du C_1 du glucose, il fallait donc défalquer la fraction correspondant au cycle glycolytique. On peut considérer que cette dernière valeur est fournie avec une assez bonne approximation par le dégagement du $^{14}CO_2$ en présence du glucose-$^{14}C_6$, le C_1 et le C_6 libérant le CO_2 d'une façon sensiblement égale. Ainsi la différence entre le $^{14}CO_2$ du glucose-$^{14}C_1$ et du glucose-$^{14}C_6$ (A — B) nous permet d'estimer le taux de dégradation par le cycle des pentoses et le rapport (A — B)/B l'importance relative des deux voies métaboliques. Dans ces conditions, il s'avère que le catabolisme par la voie des pentoses consomme 4 à 5 fois plus de glucose que le cycle d'Embden-Meyerhof-Krebs. Il s'agit d'une évaluation très approximative mais la différence est suffisamment considérable pour juger de l'importance relative du cycle d'oxydation directe. Il est évident que pour déterminer d'une manière plus précise la participation rigoureusement exacte des divers cycles, il faudrait tenir compte de tous les facteurs intervenant dans le métabolisme du glucose et les réactions intermédiaires selon les considérations théoriques et les formules établies par J. Katz et G. Wood [1]. Nous pouvons cependant comparer nos résultats à ceux déjà obtenus par S. Lerman [2] sur le cristallin. Cet auteur, étudiant la production de $^{14}CO_2$ à partir du glucose-$^{14}C_1$ et du glucose-$^{14}C_6$, trouve un rapport C_1 $^{14}CO_2$/C_6 $^{14}CO_2$ d'environ 15 alors que notre rapport est de l'ordre de 5. J. H. Kinoshita et C. Wachtl [3] trouvent pour le cristallin de lapin un rapport encore plus élevé. D'autres auteurs notent pour des

organes tels le poumon, le rein, le cœur, le muscle, le cerveau, des valeurs nettement inférieures se situant entre 1 et 2 et pour le foie et la rate aux environs de 3. Ainsi la participation des pentoses dans la dégradation du glucose serait relativement plus importante pour le tissu aortique que pour de nombreux autres organes.

(*) Séance du 15 octobre 1962.
(1) *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 2165.
(2) *A. M. A. Arch Ophthal.*, 63, 1960, p. 132.
(3) *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 5.

(*Institut de Chimie biologique
et Laboratoire Leriche du Centre de Recherches chirurgicales Poincaré,
Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité du tungstate de sodium pour le Chien et le Lapin.* Note (*) de M. **Pham-Huu-Chanh**, présentée par M. René Fabre.

La toxicité du tungstate de sodium administré par perfusion intraveineuse est définie pour le Chien chloralosé (environ 2,52 mM/kg), le Lapin uréthanisé (0,435 mM/kg) et le Lapin vigil (0,323 mM/kg). Le mécanisme de l'intoxication est discuté.

Diverses études ont déjà été entreprises sur la toxicité immédiate du tungstate de sodium pour les Vertébrés supérieurs [(1), (2), (3)]. Leurs résultats sont disparates et souvent imprécis.

Nos essais ont été réalisés sur des animaux adultes, par perfusions intraveineuses continues. La vitesse de perfusion, après essais préliminaires, a été réglée de sorte que l'animal succombe en 60 mn environ.

Le tungstate de sodium a été mis en solution dans du sérum physiologique, à la concentration de 100 mM pour 100 ml pour le Chien et de 20 mM pour 100 ml pour le Lapin.

1. *Essais sur le Chien.* — Les Chiens chloralosés appartenaient aux deux sexes, leurs poids variaient de 6 à 31 kg. Les essais ont porté sur 55 sujets; les résultats, anormalement dispersés (4), défient toute analyse mathématique rigoureuse.

Pour les sujets les plus sensibles, la mort est apparue en moins de 1 h 30 mn, après perfusion de 0,80 à 1,00 mM/kg, tandis que pour les sujets les plus résistants la mort ne survient qu'après plus de 2 h de perfusion, la quantité administrée étant de 6 à 8 mM/kg. La mort se produit en apnée.

En ne considérant que les sujets de sensibilité moyenne, qui ont succombé en 60 $\pm$ 10 mn de perfusion, on peut évaluer la dose mortelle approximative à 2,52 ($\pm$ 0,53) mM/kg.

2. *Essais sur le Lapin.* — Le Lapin anesthésié à l'uréthane présente une tolérance légèrement plus grande que le Lapin à l'état de veille. Les essais ont porté sur 45 Lapins, ils ont conduit à des résultats assez bien groupés : les doses léthales moyennes sont de 0,435 mM/kg pour le Lapin uréthanisé et de 0,323 mM/kg pour le lapin vigil.

3. *Mécanisme de l'intoxication.* — Le tungstate de sodium détermine, chez le Chien, des troubles sphinctériens et un abondant écoulement nasal; ces symptômes sont discrets chez le Lapin.

Sur les deux espèces, on observe, dès les premiers stades de la perfusion, une légère hypertension, suivie d'une chute tensionnelle, à laquelle l'animal tend à s'opposer par des réactions périodiques : le tracé tensionnel présente des ondulations avec phases tachycardiques (augmentation de la différentielle et apnée pendant les poussées hypertensives), avec phases bradycardiques (diminution de la différentielle et reprise respiratoire).

La résistance à l'agressivité du tungstate de sodium paraît en relation directe avec la résistance aux effondrements tensionnels : le rôle des catécholamines paraît déterminant dans la défense organique contre le tungstate de sodium.

Effectivement, chez le Chien, dès la dose de 1 mM/kg, le tungstate de sodium déprime (sans l'abolir) le réflexe sinocarotidien provoqué par l'occlusion des carotides. Pour des doses de 0,7 à 1 mM/kg, le tungstate de sodium diminue les effets hypertenseurs de la noradrénaline et inverse l'action périphérique de l'adrénaline; l'action des deux catécholamines au niveau du rein est complètement abolie. Ainsi, le tungstate de sodium apparaît comme un paralysant des effets α de l'adrénaline (respectant les effets β).

En outre, le tungstate de sodium amoindrit l'hypertension provoquée par l'excitation du vague central et du splanchnique. Sur le Chien atropiné, 1 mM/kg suffit à inverser les effets hypertenseurs provoqués par 0,5 mg/kg d'acétylcholine. Des doses moindres, de 0,2 à 0,7 mM/kg, amortissent les effets hypotenseurs déterminés par 10 μg/kg d'acétylcholine ou par l'excitation du bout cardiaque du vague. Enfin, 0,5 mM/kg de tungstate de sodium modifie les effets tensionnels de la nicotine, abolissant la phase hypotensive muscarinienne et amoindrissant la phase hypertensive liée à l'action adrénalinosécrétoire de cet alcaloïde.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(1) N. CASTELLINO, *Folia Medica*, 38, 1955, p. 201, cité d'après (2).

(2) C. CERESA, *Med. Lavoro*, 35, 1944, p. 42.

(3) BERNSTEIN-KOHAN, *Diss. Dorpat*, 1890 (in *Heffter's Hdb.*).

(4) F. CAUJOLLE, J. C. GODFRAIN, D. MEYNIER et PHAM-HUU-CHANH, *Toulouse-pharmacentique*, 6, n° 2, 1959, p. 66.

(5) C. HEYMANS, J. J. BOUCKAERT et P. REGNIERS, *Le sinus carotidien et la zone homologue cardioaortique*, G. Doin, Paris, 1933.

(6) NOLF, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1902, p. 895.

(*Centre de Recherches sur les Toxicités, C. N. R. S., Toulouse.*)

PARASITOLOGIE. — *Démonstration expérimentale de différents types de cycles évolutifs potentiels chez un Ascaride de Caméléon.* Note (*) de MM. **Alain G. Chabaud**, **Édouard R. Brygoo** et Mme **Annie J. Petter**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le développement d'un Ascaride de Caméléon malgache peut s'effectuer selon un type primitif à trois hôtes. 1er hôte : tubes de Malpighi d'Insectes ou cavité générale de têtards; 2e hôte : cavité générale de Souris ou de Caméléons; 3e hôte : tube digestif de Caméléons; mais le cycle à deux hôtes où le cycle monoxène sont également possibles. Nous interprétons le phénomène comme l'indication des possibilités de transformation de cycles primitivement hétéroxènes en cycles monoxènes.

Les cycles évolutifs des Ascarides semblent pouvoir être répartis schématiquement en trois types :

a. Cycles à trois hôtes. — La première mue a lieu dans l'œuf; le deuxième stade larvaire se développe d'abord chez un Invertébré (premier hôte) puis chez un Vertébré (deuxième hôte); la croissance des troisième et quatrième stades et celle de l'adulte s'effectuent dans l'intestin de l'hôte Vertébré définitif (troisième hôte).

b. Cycles à deux hôtes. — La larve demeure dans l'œuf jusqu'au deuxième stade; l'œuf est ingéré dans certains cycles par un Invertébré et dans d'autres par un Vertébré; ce premier hôte assure le développement de la larve jusqu'au troisième stade infestant; la fin du cycle se réalise comme précédemment dans l'intestin de l'hôte définitif (ici second hôte).

c. Cycles à un hôte. — L'œuf contenant la larve au début du deuxième stade est ingérée par l'hôte définitif; la larve traverse la paroi intestinale, émigre dans l'organisme et atteint le troisième stade infestant dans le poumon; une migration par la trachée puis l'œsophage conduit finalement la larve dans l'intestin, au même stade que pour les cycles précédents, et son évolution terminale est la même.

On s'accorde actuellement à considérer les cycles à trois hôtes (habituellement marins) comme les plus primitifs et les cycles monoxènes comme les plus évolués, la migration pulmonaire étant interprétée dans ce cas comme phylogénétiquement vicariante du développement chez l'hôte intermédiaire.

La réalisation expérimentale du cycle d'*Hexametra angusticæcoides* Chabaud et Brygoo 1960, Ascaride de Caméléon de Madagascar nous permet d'apporter quelques éléments nouveaux de discussion.

Le compte rendu détaillé des expériences sera publié ultérieurement, et nous n'indiquons ici que les caractères généraux du cycle :

Premier stade. — Environ 15 jours, à 35° l'œuf devient infestant : la larve du premier stade mue à l'intérieur de l'œuf et le second stade éclot spontanément.

Deuxième stade. — Si la larve au deuxième stade est ingérée par certaines larves de Nématocères (*Culex fatigans* Wied, *Chironomus pulcher* Wied), elle passe dans les tubes de Malpighi et y subit une faible croissance; puis elle entre en diapause au cours de la vie nymphale de l'hôte et conserve sa vitalité pendant toute l'existence imaginale de l'Insecte. Si elle est ingérée par des Têtards, elle passe dans leur cavité générale et s'y comporte comme chez les Nématocères. Si elle est ingérée par un Caméléon, elle passe dans sa cavité générale et y grandit rapidement. Si elle est ingérée par une Souris, elle s'y comporte comme chez les Caméléons.

Troisième stade. — Qu'elles proviennent de larves ingérées à la sortie de l'œuf ou de larves en diapause chez les *Culex*, les larves qui ont pénétré dans la cavité générale du Caméléon semblent effectuer leur deuxième mue après environ 30 jours, lorsqu'elles atteignent une taille de l'ordre de 5 mm.

Quatrième stade. — Les larves longues d'environ 25 mm muent une troisième fois vers le 60e jour. Il semble qu'elles puissent gagner l'intestin en passant par le poumon, mais elles sont également capables de poursuivre leur développement en restant dans la cavité générale ou les tissus sous-cutanés; tout se passe comme si la localisation intestinale était liée au hasard de migrations qui amèneront éventuellement les larves dans le poumon.

Adulte. — La quatrième et dernière mue a lieu aux environs du 120e jour sur des spécimens longs de 30 à 40 mm. Les œufs mûrs ont été observés après 170 jours d'évolution à compter du jour ou l'infestation a été transmise à partir du *Culex*. L'aptitude des stades immatures à reprendre leur évolution chez un nouvel hôte est remarquable. Au cours des expériences de transmission, les pertes de larves ont toujours été très minimes et même des spécimens de 3 cm de long réussissent à quitter le tube digestif pour aller évoluer dans la cavité générale; les adultes ont été obtenus par passage : *Culex fatigans* → *Chamæleo lateralis* → *C. lateralis* ou bien *C. lateralis* → *C. lateralis* → *C. verrucosus*.

Nos expériences mettent donc en évidence de larges possibilités physiologiques. Le parasite possède en puissance la faculté de réaliser pratiquement tous les types de cycles évolutifs connus chez les Ascarides.

Si l'on considère que le cycle d'*Hexametra angusticæcoides*, dans la nature, est probablement un cycle à deux hôtes (Insecte → Caméléon) ou un cycle monoxène rappelant celui de l'Ascaride humain, ces larges potentialités peuvent constituer un argument nouveau en faveur de l'hypothèse de la transformation, chez les Ascarides, des cycles hétéroxènes primitifs en cycles monoxènes.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(*Laboratoire de Zoologie, Vers,*
Muséum National d'Histoire naturelle, 57, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CANCÉROLOGIE. — *Étude immunologique de l'acide ribonucléique (RNA) par la microméthode de double diffusion dans l'agar.* Note (*) de Mme **Fanny Lacour**, M. **Jacques Harel**, Mme **Louise Harel** et Mlle **Évelyne Nahon**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le RNA purifié provenant d'espèces très diverses, éprouvé par une microméthode d'immunodiffusion dans l'agar, donne avec des antisérums antiribosomes de souris des précipités spécifiques. La réaction est inhibée par la ribonucléase. Des fractions distinctes de RNA séparées par ultracentrifugation en gradient de saccharose donnent des lignes de précipitation différentes.

Au cours des recherches communiquées récemment (1) nous avons montré que des antisérums de lapins immunisés contre des ribosomes de tumeurs ascitiques de souris, étaient capables de précipiter des ribosomes hétérologues. Ces données confirmaient celles de Barbu et Panigel, obtenues avec des antisérums de lapins antiribosomes bactériens. Ces auteurs, par la méthode de précipitation à l'anneau (ring test) ont pu mettre en évidence dans les sérums antiribosomes bactériens la présence d'anticorps RNA [(2), (3)]. Le « ring test » et la technique d'Ouchterlony classique appliqués à l'étude du système sérum antiribosomes souris et RNA purifié nous ont fourni des résultats significatifs mais difficilement reproductibles et dont la spécificité demeurait douteuse.

L'adaptation à cette étude d'une microméthode de précipitation dans l'agar, variante du procédé d'Ouchterlony (4), s'est montrée à la fois plus rapide, plus sensible et beaucoup plus fidèle. Les méthodes d'immunisation ont été décrites antérieurement (1). Le RNA a été purifié par extraction au phénol en présence de bentonite. Le RNA de cellules d'ascites tumorales FLS de la souris marquée par ^{32}P a été centrifugé en gradient de saccharose et sa composition en nucléotides a été analysée au cours de recherches parallèles sur le renouvellement de ce RNA, recherches qui seront communiquées prochainement (5).

La microméthode est schématiquement pratiquée de la façon suivante : 2,2 ml de gélose à 1 % dans Na Cl 0,14 M tamponné à pH 7,4 (avec ou sans Cl_2Mg) sont étalés sur des lames d'histologie. L'antisérum est disposé dans une cuve centrale de 5 mm de diamètre d'un volume de 0,022 ml. Des dilutions croissantes de RNA sont disposées dans des cuves périphériques de 2 mm de diamètre d'un volume de 0,0035 ml, situées à 3 mm de la périphérie de la cuve centrale. Deux systèmes de cuves distinctes peuvent être aisément disposées sur la même lame. La réaction s'opère à 4°C. Les lignes de précipitation sont visibles après 12 h.

Résultats. — Sur 20 lapins immunisés par les ribosomes, 3 ont fourni des sérums qui réagissent spécifiquement avec tous les RNA éprouvés : RNA d'ascites tumorales de souris, RNA de foie de souris, RNA de tissus lymphoïde humain, RNA de rates érythroblastiques de poulets, RNA bac-

tériens (*E. Coli* 36), RNA commercial de levure N. B. C. La ligne de précipitation du RNA purifié s'identifie au moins avec l'un des constituants antigéniques des ribosomes. Des résultats identiques ont été observés avec un sérum de cheval antiribosomes bactériens fourni par MM. Barbu et Panigel. La réaction demeure négative avec le DNA de levure chauffé. Aucune précipitation n'a été observée avec 24 sérums de lapins témoins éprouvés dans les mêmes conditions.

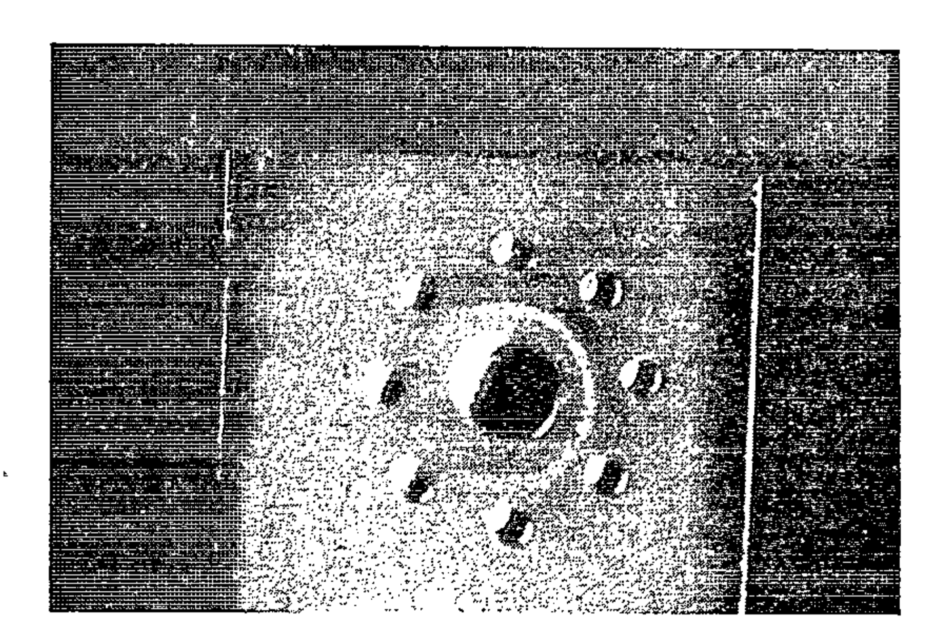


Fig. 1. — Cuve centrale : 0,022 ml de sérum de lapin antiribosomes d'ascite FLS souris.
Cuve périphériques : 0,0035 ml de dilutions croissantes de RNA chauffé en commençant par celle du haut et dans le sens des aiguilles d'une montre. Les cuves contiennent respectivement 1,4, 1,05, 0,7, 0,35, 0,17, 0,1, 0,072 et 0,052 μg de RNA. Une ligne de précipitation est encore très visible avec 0,1 μg de RNA (0,0035 μg/ml d'une solution de 29 μg de RNA par millilitre).

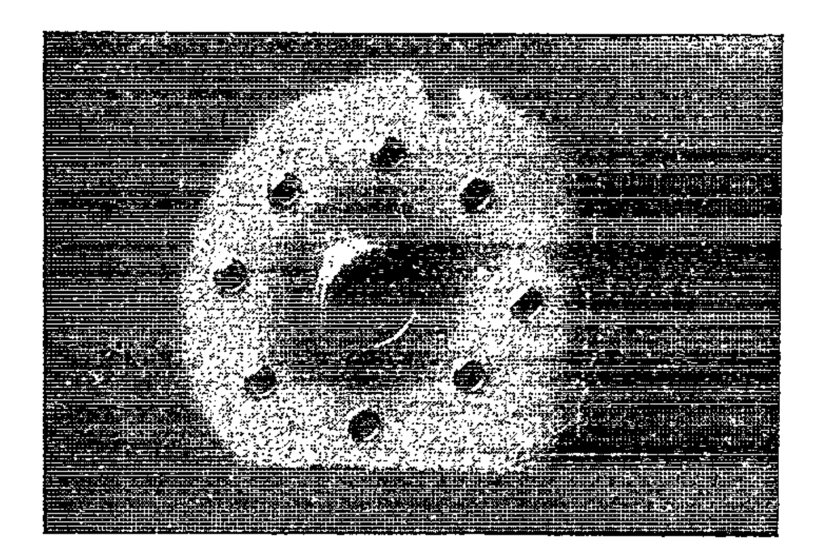


Fig. 2. — Cuve centrale : 0,022 ml de sérum de lapin antiribosomes d'ascite FLS.
Cuves périphériques : même disposition et même quantité de RNA chauffé, traité par la R-nase. Aucun précipité n'est observé.

Le RNA total donne avec l'antisérum deux à trois lignes de précipité distinctes qui souvent confluent après 24 h. Le RNA chauffé 10 mn à 100°C et refroidi rapidement à + 4°C donne une seule ligne de précipité qui apparaît plus précocement et est plus épaisse que celles du RNA non chauffé. L'incubation préalable du RNA chauffé avec 4 % de ribonucléase pancréatique N. B. C., 3 h à 37°C inhibe totalement la réaction alors que le

traitement par la trypsine cristallisée « Armour » (40 unités par milligramme de RNA, 3 h à 37°C) demeure sans action. La sensibilité de la méthode est illustrée par la figure 1. A la dilution limite, la réaction est encore observable avec 0,1 μg de RNA. Les expériences préliminaires dans lesquelles nous avons éprouvé le RNA marqué par ^{32}P centrifugé en gradient de saccharose ont montré que le RNA ribosomal (mélange de fractions 24-26 S d'une part, fractions 16 18 S d'autre part) donne deux lignes de précipité distinctes proches de la cuve d'antigène et que le RNA soluble (fractions 6-8 S) donne une seule ligne beaucoup plus distincte et plus éloignée de la cuve d'antigène. L'autoradiographie des lames de gélose a montré d'une part que les lignes de précipité sont nettement marquées et d'autre part, comme il était à prévoir, que le RNA soluble diffuse beaucoup mieux que le RNA ribosomal.

Ces résultats apportent des arguments décisifs en faveur du caractère antigénique du RNA. La participation de contaminants protéiques éventuels à la réaction semble devoir être exclue pour les raisons suivantes : la teneur en protéines du RNA purifié dépasse rarement 1 % et à la dilution limite il semble pour le moins improbable qu'une quantité de 0,001 μg de protéines puisse donner un précipité visible, la réaction est spécifiquement inhibée par la ribonucléase; enfin des fractions différentes de RNA marqué isolées par l'ultracentrifugation donnent des lignes de précipité différentes et la radioactivité se localise préférentiellement au niveau des précipités.

Ainsi les méthodes d'immunodiffusion dans l'agar ouvrent une voie nouvelle à l'étude qualitative du RNA. Un compte rendu détaillé de ces recherches sera publié ailleurs.

(*) Séance du 22 octobre 1962.

(1) F. LACOUR, J. HAREL, L. HAREL et J. HERMET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1161.
(2) E. BARBU et J. PANIGEL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1382.
(3) E. BARBU et J. PANIGEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3157.
(4) L. HARTMANN et M. TOILLIEZ, *Rev. Franç. Études Clin. et Biol.*, 2, 1957, p. 197.
(5) J. HAREL, L. HAREL et F. LACOUR (sous presse).

(Institut Gustave Roussy, Centre de Recherches clinique et thérapeutique et Centre de Recherches sur la cellule normale et cancéreuse, Villejuif.)

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.